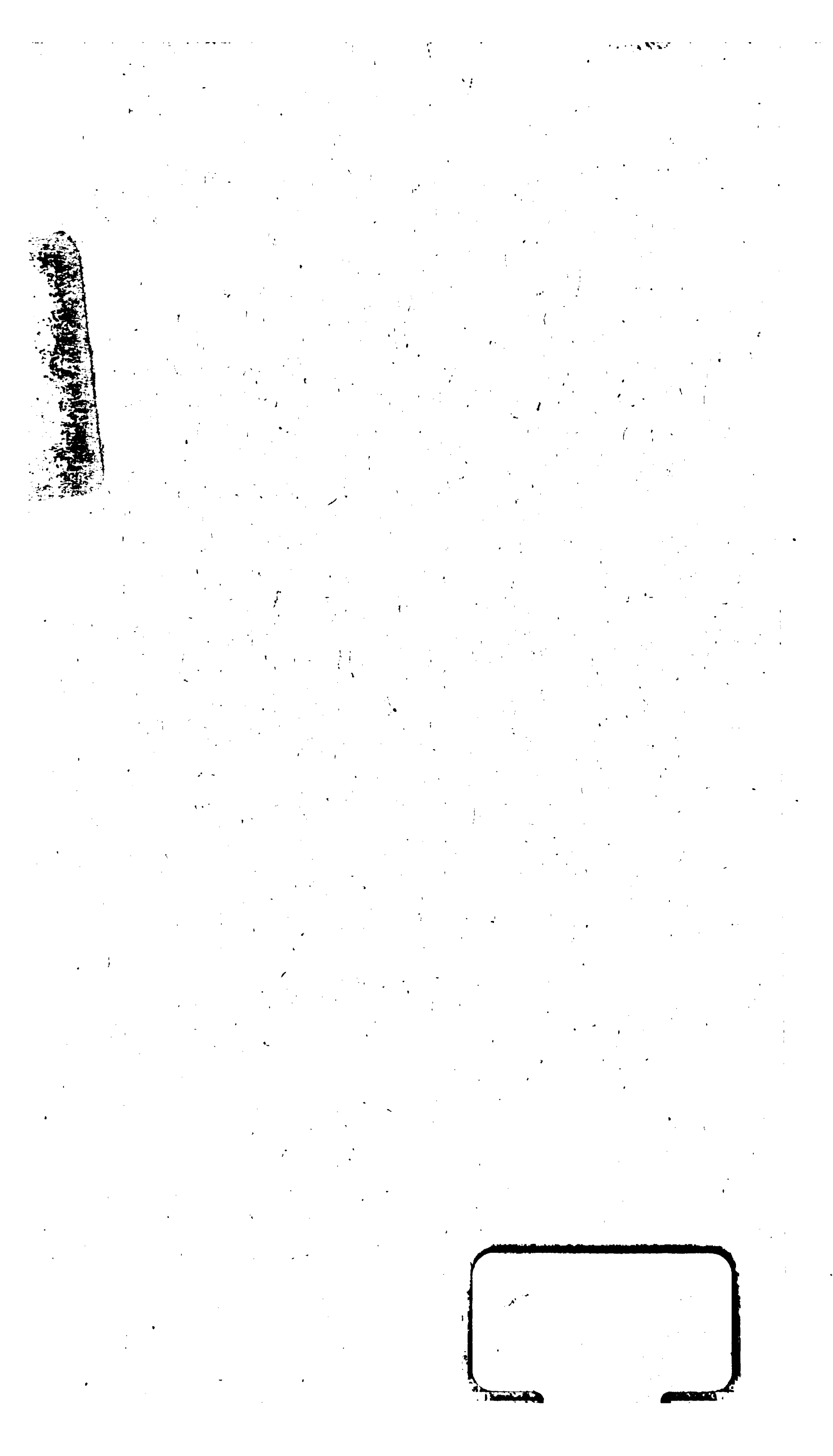
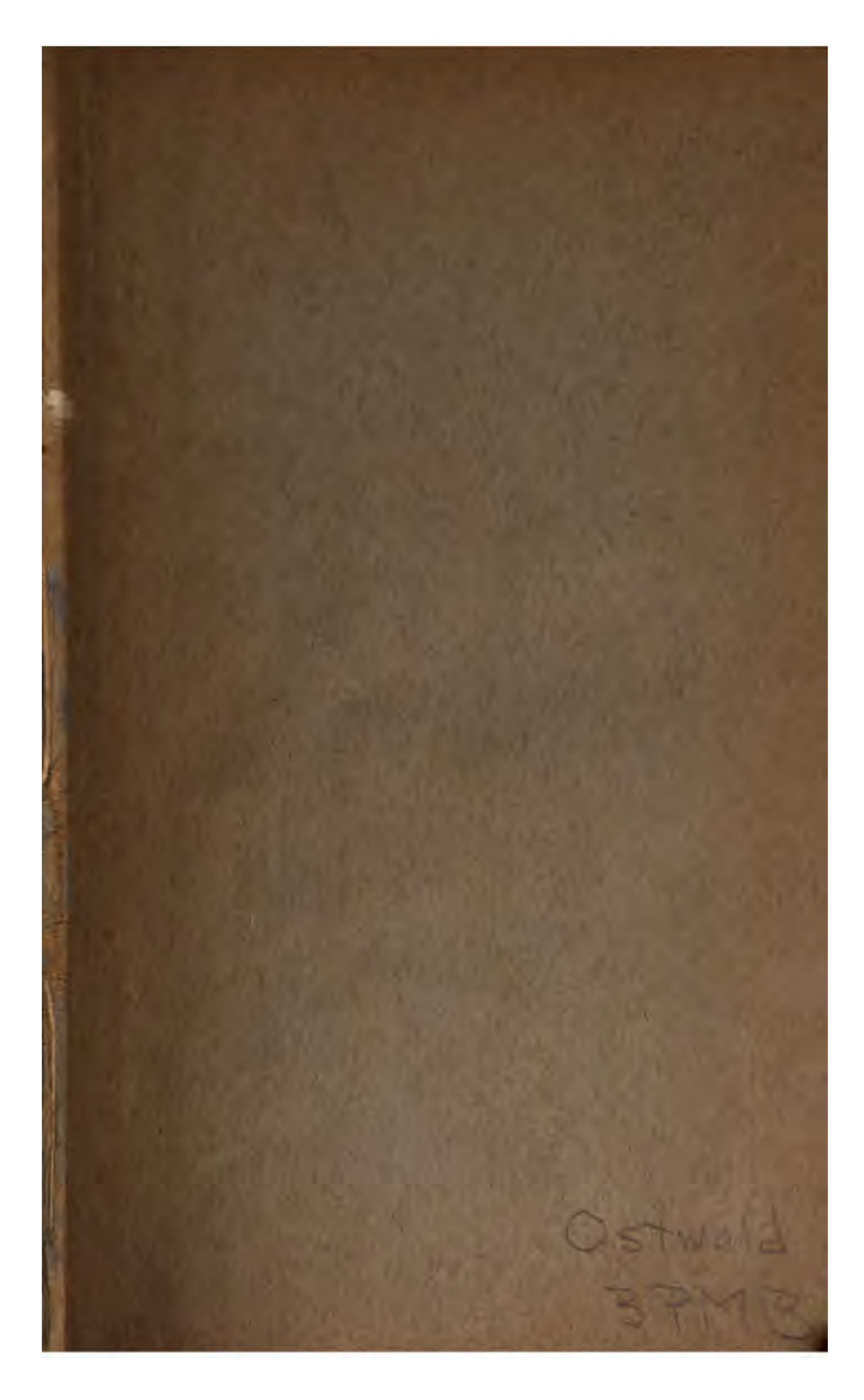
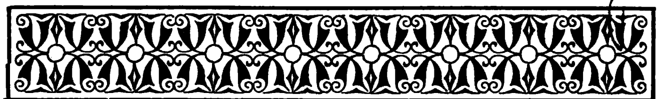



Ostwald



DIE

WISSENSCHAFTLICHEN GRUNDLAGEN

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

ELEMENTAR DARGESTELLT

VON

W. OSTWALD

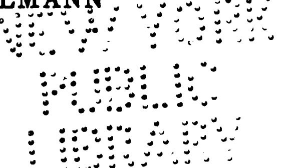
ZWEITE VERMEHRTE AUFLAGE



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

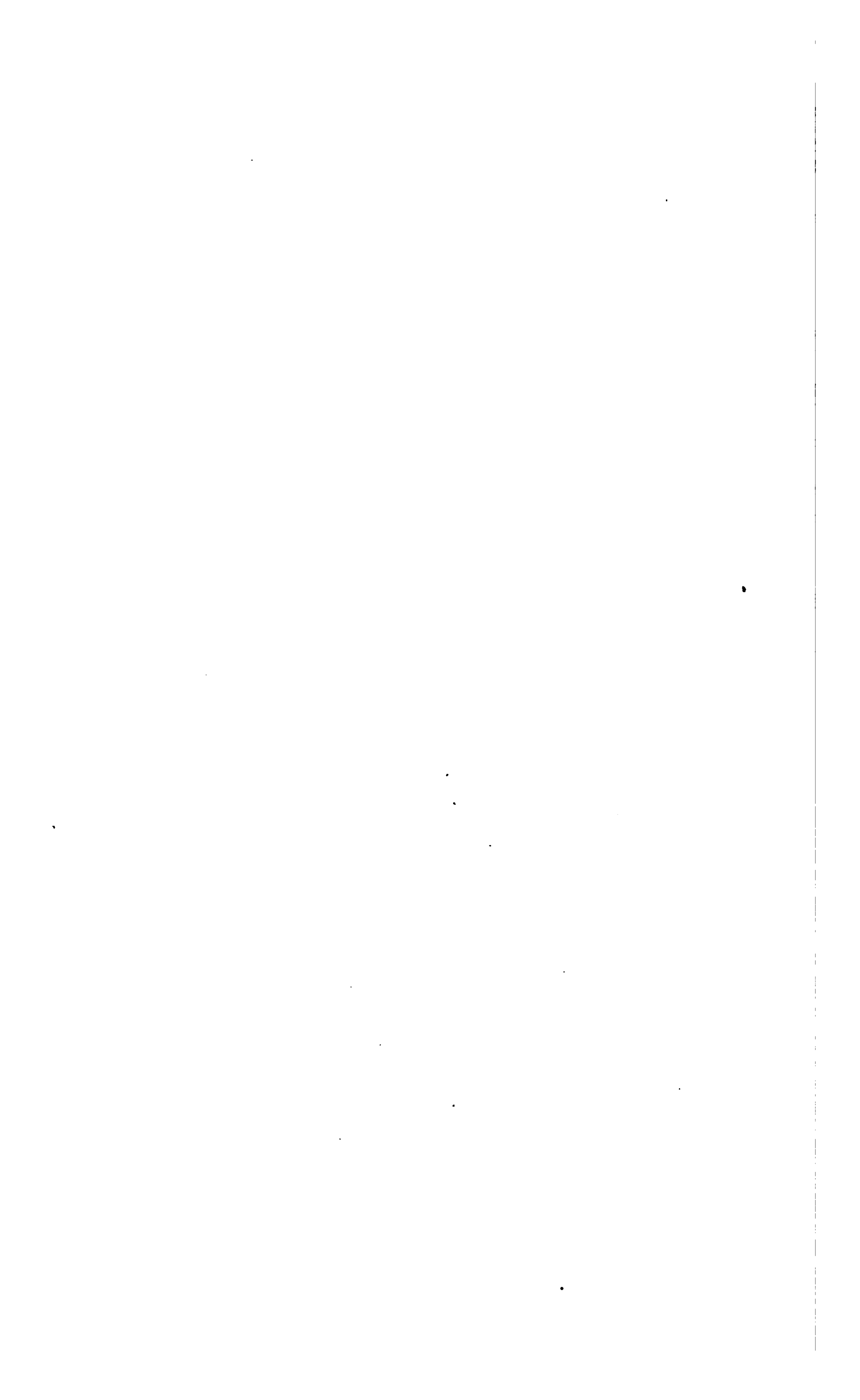
1897.



JOHANNES WISLICENUS

IN HERZLICHER VEREHRUNG UND FREUNDSCHAFT

GEWIDMET.





Vorwort zur ersten und zweiten Auflage.

DIE analytische Chemie, oder die Kunst, die Stoffe und ihre Bestandtheile zu erkennen, nimmt unter den Anwendungen der wissenschaftlichen Chemie eine hervorragende Stellung ein, da die Fragen, die sie zu beantworten lehrt, überall auftreten, wo chemische Vorgänge zu wissenschaftlichen oder zu technischen Zwecken hervorgebracht werden. Ihrer Bedeutung gemäss hat sie von jeher eine thätige Pflege gefunden, und in ihr ist ein guter Antheil von dem aufgespeichert, was an quantitativen Arbeiten im Gesammtgebiete der Chemie geleistet ist. In auffallendem Gegensatze zu der Ausbildung, welche die Technik der analytischen Chemie erfahren hat, steht aber ihre wissenschaftliche Bearbeitung. Diese beschränkt sich auch bei den besseren Werken fast völlig auf die Darlegung der Formelgleichungen, nach denen die beabsichtigten chemischen Reaktionen *im idealen Grenzfalle* erfolgen sollen; dass thatsächlich überall statt der gedachten vollständigen Vorgänge unvollständige stattfinden, die zu chemischen Gleichgewichtszuständen führen, dass es keine absolut unlöslichen Körper und keine absolut genauen Trennungs- und Bestimmungsmethoden giebt, bleibt nicht nur dem Schüler meist vorenthalten, sondern tritt auch dem ausgebildeten Analytiker, wie ich fürchte, nicht immer so lebhaft in das

Bewusstsein, als es im Interesse einer sachgemässen Beurtheilung analytischer Methoden und Ergebnisse zu wünschen wäre.

Dementsprechend nimmt neben den anderen Gebieten unserer Wissenschaft die analytische Chemie die untergeordnete Stelle einer — allerdings unentbehrlichen — Dienstmagd ein. Während sonst überall die lebhafteste Thätigkeit um die theoretische Gestaltung des wissenschaftlichen Materials zu erkennen ist, und die hierhergehörigen Fragen die Gemüther stets weit stärker erhitzen, als die rein experimentellen Probleme, nimmt die analytische Chemie mit den ältesten, überall sonst abgelegten theoretischen Wendungen und Gewändern vorlieb und sieht kein Arg darin, ihre Ergebnisse in einer Form darzustellen, deren Modus oder Mode seit fünfzig Jahren als abgethan gegolten hat. Denn noch heute findet man es zulässig, nach dem Schema des elektrochemischen Dualismus von 1820 beispielsweise als Bestandtheile des Kaliumsulfats K_2O und SO_3 anzuführen; und die Sache wird nicht besser dadurch, dass man daneben Chlor als solches in Rechnung bringt, und sein „Sauerstoffäquivalent“ von der Gesammtmenge in Abzug bringen muss.

Wenn eine derartige ausgeprägte und auffallende Erscheinung sich geltend macht, so hat sie immer ihren guten Grund. Und es ist nöthig, ohne Umschweife auszusprechen, dass eine wissenschaftliche Begründung und Darstellung der analytischen Chemie bisher deshalb nicht bewerkstelligt worden ist, *weil die wissenschaftliche Chemie selbst noch nicht über die dazu erforderlichen allgemeinen Anschauungen und Gesetze verfügte.* Erst seit wenigen Jahren ist es, dank der schnellen Entwicklung der allgemeinen Chemie, möglich geworden, an die Ausbildung einer Theorie der analytischen Reaktionen zu gehen, nachdem die allgemeine Theorie der chemischen Vorgänge und Gleichgewichtszustände entwickelt worden war, und auf den nachfolgen-

den Seiten soll versucht werden zu zeigen, in welch hohem Masse von dieser Seite neues Licht auf täglich geübte und altvertraute Erscheinungen fällt.

In den drei Jahren, die bis zur Ausgabe dieser zweiten Auflage verflossen sind, hat sich an dem allgemeinen Zustande der analytischen Chemie nicht viel geändert; insbesondere bin ich nicht gewahr geworden, dass die auch in diesem Zeitraum zahlreich genug erschienenen neuen oder wieder aufgelegten Lehrbücher der analytischen Chemie mehr als kaum merkliche Spuren von dem Eindringen der neueren Ideen in den Kreis der gebräuchlichen alten Darstellungsweise, die doch schon längst unzulänglich geworden ist, hätten erkennen lassen. Indessen sind doch wenigstens Spuren vorhanden, und wenn erst das erste für den unmittelbaren Unterrichtszweck bestimmte analytische Lehrbuch in diesem Sinne geschrieben sein wird, was hoffentlich nun nicht lange mehr dauert, so wird auch die Nachfolge nicht auf sich warten lassen.

Zu dieser guten Hoffnung stimmt mich vor allen Dingen das vielfache Interesse, das dem Büchlein bisher freundlichst entgegengebracht wurde, und zwar besonders aus dem Kreise der nichtzünftigen Analytiker. Dazu kommt, dass sowohl im eigenen Unterrichtslaboratorium, wie in denen einiger Freunde und Gesinnungsgenossen die klärende und fördernde Wirkung der neuen Anschauungen gerade für den *Unterricht* sich hat erproben lassen, und die Probe bestanden hat. Endlich sei als günstiges Zeichen erwähnt, dass Uebersetzungen der ersten Auflage ins Englische, Russische und Ungarische veröffentlicht, und weitere in andere Sprachen beabsichtigt sind, so dass auch ausserhalb Deutschlands für diesen Versuch eines Fortschrittes günstiger Boden zu sein scheint.

Die vorliegende zweite Auflage der „wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie" ist sorgfältig durchgearbeitet und an zahlreichen Stellen mit Ergänzungen und Verbesserungen versehen worden; auch ist neben kleineren Einschaltungen ein längerer Paragraph über elektrochemische Analyse neu hinzu gefügt worden. Der Neigung, den zweiten Teil mehr in Einzelheiten auszuarbeiten, glaubte ich widerstehen zu sollen, um dem wesentlichen Zwecke des Buches, eine allgemeine Uebersicht zu gewähren, nicht zu schaden. Ohndies verlangen sehr viele der heute gebräuchlichen analytischen Methoden zu ihrer vollen Aufklärung noch mehr oder weniger eingehende experimentelle Studien von den neuen Gesichtspunkten aus, und wenn auch schon schöne Beispiele dafür — ich erinnere an die Arbeiten von Lovén, F. W. Küster und von St. Bugarszky — vorliegen, so bleibt doch noch weit mehr zu thun übrig.

Den zahlreichen Freunden und Fachgenossen, denen ich für Förderung in den hier behandelten Fragen verpflichtet bin, sage ich hier meinen herzlichen Dank; nicht minder den Herren Dr. R. Luther und Dr. G. Bredig, welche die Probebogen gelesen und mir zahlreiche nützliche Bemerkungen mitgetheilt haben.

Leipzig, am 2. September 1897.

W. Ostwald.





INHALT.

Erster Theil. Theorie.

Zweiter Theil. Anwendungen.

ERSTER THEIL

THEORIE.





Erstes Kapitel.

Die Erkennung der Stoffe.

1. *Allgemeines über die Grundlagen der Analyse.*

DIE erste Stufe in der Lösung der Aufgabe, die Art eines vorgelegten Stoffes zu bestimmen, ergiebt sich aus der Kenntniss seiner sinnfälligen Eigenschaften. Es fällt uns nicht schwer, beispielsweise von einem Stoffe zu sagen, dass es Schwefel ist; hat er eine gelbe Farbe, geringes specifisches Gewicht, verbrennt er unter Ausstossung des Geruches nach Schwefeldioxyd mit blauer Farbe ohne Rückstand, so können wir ihn als Schwefel ansprechen.

Bei derartigen Schlüssen machen wir von einigen erfahrungsmässigen Thatsachen Gebrauch, die meist als „selbstverständlich" angesehen und daher nicht ausdrücklich ausgesprochen werden. Zunächst ist die Anzahl der verschiedenartigen Eigenschaften, die einem gegebenen Stoffe zukommen, unbestimmbar gross; es ist daher von vornherein nicht möglich, von zwei Objekten festzustellen, dass sie wirklich in *allen* Eigenschaften übereinstimmen. Wir halten aber auch infolge einer unausgesprochenen Induktion von sehr grosser Allgemeinheit einen derartigen Nachweis für überflüssig, denn wir wissen: *stimmen zwei Stoffe in einigen Eigenschaften völlig überein, so thun sie dies in Bezug auf alle anderen Eigenschaften gleichfalls.*

Dieser empirische Satz ist nichts als ein Ausdruck der entsprechenden Thatsache, dass die Anzahl der vorhandenen

1*

verschiedenen Stoffe eine begrenzte und endliche ist. Da die Verschiedenheit der Stoffe in nichts anderem besteht, als in der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften, so können offenbar die verschiedenen Eigenschaften und ihre Werthe nicht unbeschränkt combinirbar sein, da es eben sonst unendlich viele Stoffe geben müsste.

Durch diesen Satz besitzt nun die analytische Chemie eine sehr werthvolle Freiheit in der Wahl der Eigenschaften, deren sie sich zur Erkennung der Stoffe bedient; es ist zunächst fast jede für den Zweck principiell gleich gut, und die Wahl braucht nur gemäss der Leichtigkeit und Sicherheit zu erfolgen, mit welcher die fragliche Eigenschaft beobachtet und gemessen werden kann. In manchen Fällen genügt die Ermittelung einer einzigen Eigenschaft zur Erkennung des Stoffes; meist wird man jedoch mehrere derartige Bestimmungen verbinden, um die immerhin bei der beschränkten Genauigkeit der Methoden in der Bestimmung und Messung der Eigenschaften möglichen Verwechselungen nach Thunlichkeit auszuschliessen. Die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers nimmt sehr schnell mit der Vermehrung der Anzahl unabhängiger Prüfungen ab.

2. *Die Eigenschaften.*

Wenn wir unter dem Worte *Eigenschaften* eines gegebenen Objektes alle Beziehungen verstehen, in welche es zu unseren Sinnesapparaten und Messwerkzeugen gebracht werden kann, so sind zunächst für unsere Zwecke alle Eigenschaften auszuscheiden, welche willkürlich hervorgebracht und abgeändert werden können, wie die äussere Gestalt, Lage und Bewegung, die Beleuchtung, die mittheilbaren elektrischen Zustände, die Temperatur und dergleichen. Ferner können zur Erkennung von bestimmten Stoffen solche Eigenschaften nicht dienen, welche durch stoffliche oder chemische Aenderungen nicht beeinflusst werden. Hierzu

gehört insbesondere die *Masse* und das dieser proportionale *Gewicht* der Stoffe. Verwendbar sind somit nur Eigenschaften, welche sich mit der Beschaffenheit der Stoffe ändern, aber nicht willkürlich an demselben Stoffe geändert werden können.

Jede Eigenschaft kann zahlenmässig definirt werden und kann zwischen den Grenzen ihrer Werthe eine unendliche Mannigfaltigkeit von Einzelfällen aufweisen. Diese Unendlichkeit schränkt sich aber praktisch auf eine endliche Anzahl von unterscheidbaren Fällen ein, da die Hilfsmittel zur Bestimmung der Werthzahlen stets nur von endlicher Genauigkeit sind. Der Fortschritt der Messkunst bedingt eine beständige Erweiterung der Anzahl unterscheidbarer Stufen, ohne dass je die theoretische Unendlichkeit erreichbar ist. Indessen ist bereits für viele Eigenschaften die Feinheit der Messung soweit geführt worden, dass die Zahl der unterscheidbaren Fälle weitaus die Zahl der thatsächlich vorkommenden übertrifft.

Die zu analytischen Zwecken dienenden Eigenschaften kann man in die beiden Gruppen der *Zustands-* und der *Vorgangseigenschaften* eintheilen. Erstere haften dem Objekt beständig an und sind jederzeit ohne weitere Vornahme der Beobachtung und Messung zugänglich. Hierher gehören z. B. der Aggregatzustand, die Farbe, das specifische Gewicht u. s. w. Andere Eigenschaften machen sich erst geltend, wenn man das Objekt unter besondere Bedingungen bringt, die von den gewöhnlich vorhandenen verschieden sind. Hierdurch werden Aenderungen des Zustandes hervorgerufen, oder Vorgänge veranlasst, welche für die vorhandenen Stoffe charakteristisch sind. Es liegt in der Natur der Sache, dass die zweite Gruppe von Eigenschaften die weitaus grössere und mannigfaltigere ist; demgemäss spielen die Vorgangseigenschaften oder *Reaktionen* eine weit wichtigere Rolle in der analytischen Chemie, als die Zustandseigenschaften.

3. Reaktionen.

Reaktionen werden durch Aenderungen hervorgerufen, welche man an den Bedingungen bewerkstelligt, unter denen das Objekt besteht. Solche Aenderungen kann man in physikalische und chemische eintheilen. Die wichtigste physikalische Aenderung, die für uns in Frage kommt, ist die der *Temperatur*, und das Verhalten der Stoffe beim Erhitzen hat von jeher eines der wichtigsten analytischen Hilfsmittel gegeben. Andere physikalische Aenderungen, wie die des Druckes, des elektrischen Zustandes kommen viel seltener in Frage. Sehr viel mannigfaltiger sind die chemischen Aenderungen, welche man in den Existenzbedingungen eines gegebenen Stoffes hervorzubringen vermag. Es geschieht dies im Allgemeinen dadurch, dass man ihn mit anderen Stoffen in Berührung bringt. Die Berührung ist am vollkommensten zwischen zwei Gasen oder zwei mischbaren Flüssigkeiten, unvollkommener zwischen zwei Stoffen verschiedenen Aggregatzustandes und am unvollkommensten zwischen festen Körpern. Daraus geht hervor, dass für den vorliegenden Zweck der flüssige Zustand bei weitem der geeignetste ist, zumal die wenigsten Stoffe sich in den gasförmigen Zustand überführen lassen; das Bestreben des analysirenden Chemikers ist daher, sowie es sich um die Hervorbringung chemischer Reaktionen handelt, in erster Linie auf die Hervorrufung des flüssigen Zustandes, sei es durch Schmelzung oder durch Auflösung, gerichtet.

Im Wesen führt die Erkennung von Stoffen durch Reaktionen oder Vorgangseigenschaften auf die Erkennung durch Zustandseigenschaften zurück, nur dass diese nicht mehr dem ursprünglichen Objekt, sondern dem durch die Reaktion geänderten oder umgewandelten zukommen. Nehmen wir beispielsweise wahr, dass ein flüssiger Stoff auf Zusatz eines anderen einen Niederschlag bildet, so beruht die Beobachtung darin, dass unter den neuen Bedingungen ein

Stoff von festem Aggregatzustande entsteht. Aehnliches lässt sich für alle Reaktionen sagen, so dass die Erörterung des Wesens der Zustandseigenschaften für beide Gruppen von Bedeutung ist.

4. Die Abstufung der Eigenschaften.

Es wurde bereits hervorgehoben, dass grundsätzlich jede Zustandseigenschaft zur Erkennung der Stoffe benutzt werden kann. Die Unterscheidung verschiedener Stoffe beruht stets auf quantitativen Verschiedenheiten der fraglichen Eigenschaft. Nun ist aber die Ermittelung solcher Verschiedenheiten je nach der Natur derselben eine Aufgabe von sehr verschiedener Schwierigkeit, und es kommt wesentlich auf Eigenschaften an, deren Unterschiede sich möglichst schnell und leicht feststellen lassen. Als solche sind in erster Linie die Aggregatzustände, in zweiter die Farben der Stoffe zu nennen. Ob ein Stoff fest, flüssig oder gasförmig ist, und welches seine Farbe ist, lässt sich meist mit einem Blick ermitteln; diese Eigenschaften kommen also für die Erkennung der Stoffe in erster Linie in Betracht.

Zwischen den drei Aggregatzuständen sind bekanntlich Uebergangs- oder Zwischenstufen vorhanden; von diesen kommen für uns aber nur wenige in Frage. Der stetige Uebergang zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustande erfolgt bei Drucken, die höher sind, als der kritische. Da aber die kritischen Drucke der Stoffe sich rund zwischen 25 und 100 Atmosphären bewegen, so fallen diese Uebergangszustände aus den bei analytischen Operationen vorkommenden Zuständen heraus. Wichtiger sind die Uebergänge zwischen dem festen und dem flüssigen Zustande. Diese sind entweder plötzlich wie beim Schmelzen des Eises, oder stetig, wie beim Schmelzen des Glases. Der letztere Fall tritt ein, wenn der feste Körper amorph ist, der erstere ist krystallinischen Stoffen eigenthümlich.

Diese Uebergangszustände lassen sich durch den Augen-

schein unter Zuhülfenahme einfachster Operationen, wie Bewegen des Gefässes, noch in einige Stufen zerlegen; man kann leichtbewegliche, flüssige, schwerflüssige, zähe und feste Stoffe unterscheiden, doch mehr als vier oder fünf Stufen oder Grade lassen sich ohne Benutzung weiterer Hülfsmittel nicht charakterisiren.

Bei festen Körpern lässt sich noch häufig der amorphe Zustand von dem krystallinischen unterscheiden, insbesondere, wenn Bruchflächen grösserer Stücke vorliegen: amorphe Stoffe zeigen muscheligen Bruch und gekrümmte Flächen, während krystallinische Körper einen Bruch zeigen, der aus grösseren und kleineren ebenen Flächen besteht. An pulverförmigen Stoffen lässt sich der Unterschied mit blossem Auge nicht sicher feststellen; hier hat die Lupe oder das Mikroskop einzutreten.

5. *Farbe und Licht.*

Die Farbe der Stoffe ist ein Kennzeichen von sehr mannigfaltiger Anwendbarkeit. Durch den Umstand, dass verhältnissmässig kleine Unterschiede in der *Wellenlänge* des zurückgeworfenen Lichtes vom Auge als Unterschiede der *Farbe* empfunden werden, wird jene quantitative Verschiedenheit in eine Reihe von zwar stetig verbundenen, aber *qualitativ* verschieden empfundenen Stufen verwandelt, welche es gestatten, zehn bis zwanzig, ja noch mehr leicht zu unterscheidende Arten der Farberscheinung auseinander zu halten und zu Erkennungszwecken zu verwenden. Hierbei muss nur im Auge behalten werden, dass im Allgemeinen die Oberflächen farbiger Stoffe uns ein Gemenge von zwei verschiedenen Lichtarten zustrahlen: das durch Absorption gefärbte, mehr oder weniger aus dem Inneren kommende, und das durch Oberflächenreflexion zurückgeworfene, im Allgemeinen ungefärbte Licht. Das Verhältniss zwischen beiden hängt von mehreren Umständen, insbesondere dem Grad der Zertheilung und von dem Unterschiede zwischen

dem Brechungscoefficienten des Stoffes und seiner Umgebung ab. Je nach der Menge des weissen Oberflächenlichtes kann die Farbe eines Körpers sich zwischen Weiss und einem sehr tiefen Farbton bewegen, der sich häufig dem Schwarz nähert; im Allgemeinen ist daher bei den Angaben über die Farbe eines Körpers noch eine Bestimmung des Zustandes (compakt, pulverförmig, in einer Flüssigkeit aufgeschwemmt) erforderlich, in welchem die Farbe zu beobachten ist. Die meisten Angaben, die für die analytische Chemie in Betracht kommen, gelten für pulverförmige Körper, die in Wasser aufgeschlämmt sind, wie sie als Niederschläge bei chemischen Reaktionen erhalten werden.

Neben den durch Beleuchtung mit weissem Tageslicht auftretenden Körperfarben giebt es noch eine andere Farberscheinung, welche für die analytische Chemie in Betracht kommt: die farbigen Flammen. Solche entstehen, wenn in möglichst nichtleuchtende Flammen, wie die des Bunsenbrenners, oder des brennenden Alcohols gewisse Stoffe gebracht werden, welche in der Flamme verdampfen und alsdann Licht aussenden, welches aus einer begrenzten Zahl von Strahlengattungen besteht und daher bestimmte Farben zeigt. In ihrer einfachsten Form wird diese Erscheinung mit unbewaffnetem Auge auf ihre Farbe allein beobachtet; sie erlangt aber alsbald einen weit grösseren Grad von Mannigfaltigkeit, wenn man mittelst eines Spektralapparates die Lichtbestandtheile solcher Flammen auseinander legt, und wird alsdann eines der ausgiebigsten und sichersten Hülfsmittel zur Erkennung der Stoffe, welche die Erscheinung der farbigen Flammen zeigen.

Ausser den eben genannten augenfälligen Eigenschaften können noch viele andere zur Erkennung der Stoffe dienen, sie stehen ihnen aber alle in Bezug auf die Schnelligkeit und Leichtigkeit der Ermittelung weit nach und kommen daher praktisch kaum in Frage.



Zweites Kapitel.

Die Trennung der Stoffe.

1. *Allgemeines.*

DIE Aufgabe, einen gegebenen einheitlichen Stoff zu erkennen, d. h. mit einem bereits bekannten zu identificiren, ist nach dem oben Dargelegten stets mehr oder weniger leicht lösbar und setzt nur eine praktische Systematik in der Wahl und Tabellirung der zur Erkennung benutzten Eigenschaften voraus, um die Arbeit auf ein Minimum und die Sicherheit auf ein Maximum zu bringen. Sehr viel verwickelter wird aber die Aufgabe, wenn es sich nicht mehr um einheitliche Stoffe, sondern um Gemenge handelt; hier hat der Arbeit des *Erkennens* die Arbeit des *Trennens* voraufzugehen, und die letztere Aufgabe ist naturgemäss bei weitem die verwickeltere.

Damit man einen Stoff von einem oder von mehreren anderen trennen kann, muss man ihn in einem Zustande haben, in welchem er durch eine Unstetigkeitsfläche von den übrigen Stoffen geschieden ist. Solche Unstetigkeitsflächen treten zunächst und wesentlich bei verschiedenen Aggregatzuständen auf; doch ist ihr Vorhandensein auch bei demselben Aggregatzustand nicht ausgeschlossen. Die Systematik der Trennungsmethoden wird am besten auf die

verschiedenen Aggregatzustände bezogen, und wir haben demgemäss folgende Trennungen zu betrachten.

a. Feste Körper von festen.
b. Feste Körper von flüssigen.
c. Flüssige Körper von flüssigen.
d. Feste oder flüssige Körper von Gasen.
e. Gase von Gasen.

Die Trennung der Stoffe ist stets eine *mechanische* Operation; sogenannte chemische Trennungen bestehen darin, dass man die zu trennenden Stoffe durch chemische Vorgänge in andere überführt, welche eine mechanische Trennung gestatten.

2. *Trennung fester Körper von festen.*

Das Prinzip, nach welchem diese Trennungen bewerkstelligt werden, besteht darin, dass man auf einen oder den anderen Bestandtheil Kräfte wirken lässt, welche ihn an einen anderen Ort bringen, als die übrigen Stoffe, worauf die mechanische Scheidung erfolgen kann.

Als allgemeinste verwendbare Eigenschaft für diesen Zweck dienen die Unterschiede im specifischen Gewicht der Stoffe. Schlämmt man ein Gemenge zweier fester Stoffe in einer Flüssigkeit auf, deren specifisches Gewicht zwischen dem der beiden festen liegt, so wird der leichtere darin aufsteigen, der schwerere zu Boden sinken, und so lässt sich eine Trennung bewirken. Sind die specifischen Gewichte der festen Körper vorher bekannt, so kann das der Flüssigkeit von vornherein darnach geregelt werden. Ist das nicht der Fall, so fängt man mit einer Flüssigkeit an, welche dichter als beide ist, und vermindert ihr specifisches Gewicht, z. B. durch Zusatz einer leichteren Flüssigkeit, so lange, bis die gewünschte Scheidung eintritt.

Sind mehr als zwei feste Körper vorhanden, so kann das gleiche Verfahren der stufenweisen Verdünnung ange-

wendet werden. Geht man in kleinen Schritten vorwärts, so sinkt zunächst der dichteste Körper und kann abgeschieden werden; es folgt dann der nächst dichte, und so fort.

Als geeignete Flüssigkeiten benutzt man für Stoffe, die nicht in Wasser löslich sind, wässerige Lösungen von Kaliumquecksilberjodid, Baryumquecksilberjodid, Cadmiumborowolframat und ähnlichen Salzen. Für in Wasser lösliche Stoffe lässt sich Methylenjodid verwenden, welches man mit leichten Flüssigkeiten, wie Xylol, verdünnt. Da die specifischen Gewichte solcher Flüssigkeiten nicht viel über 3 hinausgehen, so sind dichtere feste Körper auf diese Weise nicht zu trennen. Bei solchen lassen sich zuweilen geschmolzene Stoffe höheren specifischen Gewichtes verwenden.

In sehr viel unvollkommenerer Gestalt wird ein ähnliches Verfahren beim *Schlämmen* angewendet. Dieser Trennungsprozess fester Körper beruht auf dem Umstand, dass in einer Flüssigkeit vertheilte feste Körper unter sonst gleichen Umständen um so schneller zu Boden sinken, je dichter sie sind. Durch einen Flüssigkeitsstrom werden aus einem Gemenge daher vorwiegend die weniger dichten Bestandtheile fortgeführt werden. Nun aber hängt die Schnelligkeit der Senkung schwebender Theilchen nicht nur von ihrer Dichte, sondern auch in höchstem Masse von ihrer *Grösse* ab, derart, dass sie sich um so langsamer senken, je kleiner sie sind. Infolge dieses zusammengesetzten Verhältnisses ist das Verfahren zu genauen Trennungen wenig geignet; um es möglichst brauchbar zu gestalten, ist es nützlich, die Korngrösse der verschiedenen Stoffe möglichst gleich zu machen, was wieder am sichersten durch möglichst feines Pulvern des Gemenges zu erreichen ist. Praktisch ausführbar wird die Trennung überhaupt nur bei einigermassen bedeutenden Unterschieden der specifischen Gewichte.

Neben den hydrostatischen Kräften[1]) sind andere von allgemeiner Anwendbarkeit zur Trennung fester Körper nicht bekannt. In speziellen Fällen werden aber andere Kräfte, insbesondere magnetische benutzt, um Trennungen zu bewirken. So kann man z. B. Eisentheilchen aus Gemengen durch einen Magnet entfernen; für schwach magnetische Stoffe benutzt man kräftige Elektromagnete. Auch kann man magnetische und hydrostatische Kräfte combiniren.

In gleicher Weise liessen sich elektrostatische Kräfte benutzen. Pulverförmige Gemenge verschiedener Stoffe elektrisiren sich beim Schütteln derart, dass der eine Stoff positiv, der andere negativ wird. Bringt man ein solches Gemenge mit einem elektrisirten Nichtleiter, z. B. einer geriebenen Ebonitplatte zusammen, so haften nur die entgegengesetzt geladenen Theilchen, und die anderen werden abgestossen. Es ist mir nicht bekannt, ob von diesem Verfahren bisher eine Anwendung zu Trennungszwecken gemacht worden ist.

Eine weitere Trennungsmethode fester Körper könnte auf den Umstand gegründet werden, dass in einem nicht gleichförmigen elektrischen Felde die Stoffe mit hoher Dielektricitätsconstante an die Stellen getrieben werden, wo die Intensität des Feldes den grösseren Werth hat. Anwendungen dieses Verfahrens liegen gleichfalls noch nicht vor.

Das Verfahren, dass man ein Gemenge zweier fester Körper durch Behandeln mit einem Lösungsmittel trennt, in welchem einer der Stoffe löslich, der andere unlöslich ist, gehört nicht hierher. Denn es beruht auf der Herstellung zweier verschiedener Aggregatzustände für die frag-

---

[1]) Die hydrostatischen Kräfte lassen sich durch Hinzuziehung der Centrifugalkraft erheblich wirksamer gestalten, wovon gleichfalls vielfach Anwendung gemacht wird. Doch wird hierdurch keine prinzipielle Aenderung des Verfahrens bedingt.

lichen Stoffe und gehört daher prinzipiell in den nächsten Abschnitt.

3. Trennung flüssiger Körper von festen. Filtriren.

Das Verfahren, um feste und flüssige Körper zu trennen, heisst *Filtration* und beruht auf der Anwendung poröser Scheidewände, deren Poren kleiner sind, als die Theile des festen Körpers. Indem man das Gemenge einen Druck auf die Scheidewand ausüben lässt, wird die Flüssigkeit hindurchgetrieben, während der feste Körper zurückgehalten wird, wonach die räumliche Trennung erreicht ist.

Von den analytisch verwendbaren Trennungsmethoden ist die Filtration die am meisten angewandte, denn sie lässt sich am leichtesten ausführen und handhaben. Zwar ist die Trennung gasförmiger Stoffe von festen und flüssigen noch einfacher, fast ohne allen Apparat zu bewerkstelligen; die Handhabung gasförmiger Stoffe ist aber wegen der Nothwendigkeit, grosse und geschlossene Gefässe anzuwenden, weitaus unbequemer als die der flüssigen und festen Stoffe. Demgemäss sucht man bei der praktischen Analyse die Trennungen womöglich überall auf den Fall fester und flüssiger Stoffe zurückzuführen. Als poröse Scheidewand können sehr mannigfaltige Materialien dienen; für uns kommt Papier und Asbest in Betracht. Die Poren können um so grösser sein, je grösser die Theilchen des festen Körpers sind; wegen der dadurch bedingten grösseren Filtrationsgeschwindigkeit wird man daher stets, soweit die anderen Umstände es gestatten, auf die Erzielung möglichst grobkörniger Niederschläge hinarbeiten. Ein sehr wirksames Mittel, die Korngrösse feiner Niederschläge zu vergrössern, besteht in der längeren Berührung derselben mit der Flüssigkeit, in welcher sie entstanden sind. Es folgt alsdann (und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist) ein Umkrystallisiren, bei welchem die kleinsten Theilchen verschwinden, indem sich auf ihre Kosten grössere Krystalle

bilden. Bei amorphen Niederschlägen findet unter gleichen Umständen ein Zusammengehen unter gröberen Flocken statt. Daher rührt die praktische Regel, die zu filtrirenden Niederschläge womöglich vorher längere Zeit in der Wärme in ihrer Flüssigkeit zu digeriren, bevor man mit der Filtration beginnt.

Die Geschwindigkeit der Filtration hängt von der Grösse der Poren, vom treibenden Druck und von der Temperatur ab, und zwar wächst sie gleichzeitig mit allen drei Faktoren. Die Grösse der Poren hängt nicht allein von der ursprünglichen Beschaffenheit der porösen Scheidewand, sondern in sehr hohem Masse von der des Pulvers ab. Sehr feine Niederschläge verengern die Poren der Scheidewand in sehr erheblichem Masse und verzögern dadurch die Filtration, so dass auch aus diesem Grunde die Erzeugung möglichst grobkörniger Niederschläge geboten ist.

Als treibenden Druck wendet man gewöhnlich den der Schwere an. Man kann ihn steigern, indem man entweder die Höhe der unfiltrirten Flüssigkeit über dem Filter, oder die der filtrirten Flüssigkeit unter dem Filter vermehrt. Das erste Verfahren ist technisch leichter ausführbar, lässt sich aber meist für die Analyse nicht wohl benutzen, da namentlich gegen Ende der Filtration die Flüssigkeit nicht in ausreichender Menge vorhanden zu sein pflegt. Das zweite Verfahren bedingt einen luftdichten Abschluss des Filterrandes gegen den unteren Röhrentheil, und erfordert in dieser Beziehung etwas Sorgfalt; es wird meist in der Gestalt ausgeführt, dass man den Hals des Trichters durch ein angesetztes Glasrohr verlängert.

Da der hydrostatische Druck nur von der Höhe der Flüssigkeit, nicht aber von ihrem Querschnitt abhängt, so ist es rathsam, das Verlängerungsrohr so schmal zu nehmen, wie möglich. Eine Grenze ist in dieser Beziehung durch die Reibung der Flüssigkeit gegeben, welche der vierten

Potenz des Röhrendurchmessers umgekehrt proportional ist; unter einige Millimeter Durchmesser wird man daher nicht herabgehen. Eine grössere Weite anzuwenden, ist dagegen vollkommen nutzlos.

Eine weitere Steigerung des Filtrationsdruckes wird durch die Mitbenutzung des Luftdruckes erlangt. Auch hier giebt es die beiden Wege: Vermehrung des Druckes über dem Filter und Verminderung des Druckes darunter. Da für unsere Zwecke weit mehr die Zugänglichkeit des Filters, als die des Filtrats von Belang ist, so wird der zweite Weg fast ausschliesslich gegangen, und das Verfahren der Filtration mit vermindertem Druck ist insbesondere von Bunsen bis in seine letzten Einzelheiten ausgebildet worden und von täglicher Anwendung im Laboratorium.

Schliesslich kann der Filtrationsdruck noch auf mechanischem Wege durch Pumpen, Pressen und dergleichen beliebig vermehrt werden. So wichtig derartige Vorrichtungen für die Technik zur Bewältigung grosser Mengen sind, so wenig kommen sie für die Analyse in Anwendung.

Als dritter Faktor für die Beschleunigung des Filtrationsgeschäftes kommt die Temperatur in Betracht. Da die Bewegung der Flüssigkeiten in den Poren des Filters durch ihre innere Reibung bedingt ist, so macht sich der sehr grosse Einfluss der Temperatur auf diese Eigenschaft auch hier geltend. So geht beispielsweise die innere Reibung des Wassers von 0° auf weniger als ein Sechstel des Werthes bei 100° herunter. Daraus ergiebt sich die Regel, so heiss zu filtriren, als die übrigen Umstände nur immer gestatten.

4. Das Auswaschen.

Nach Beendigung der eigentlichen Filtration ist die Trennung des festen Körpers vom flüssigen noch nicht vollständig, da als *Benetzung* des ersteren eine Flüssigkeits-

menge zurückbleibt, welche der Oberfläche des benetzten Körpers annähernd proportional ist und daher sehr schnell mit der grösseren Feinheit des Pulvers zunimmt. Dazu kommen noch die in den Zwischenräumen des Pulvers capillar zurückgehaltenen Flüssigkeitsmengen. Um die Trennung vollständig zu machen, lässt man auf das Filtriren noch das *Auswaschen* folgen, indem man mit einer passenden anderen Flüssigkeit (in unserem Falle dient meist reines Wasser) die vorhandene verdrängt. Für die Theorie des Auswaschens kommen mehrere Umstände in Betracht, unter denen die Adsorptionserscheinungen, d. h. das Haften gelöster Stoffe an festen Oberflächen, die wichtigsten sind. Ferner haben manche Niederschläge Neigung, beim Auswaschen „durch das Filter zu gehen". Es rührt dies von der Eigenschaft colloider Körper her, sich in reinem Wasser zu vertheilen, während sie durch Salzlösungen in coagulirtem und daher filtrationsfähigem Zustande erhalten werden. Man hat daher für diesen Fall die empirische Regel, nicht mit reinem Wasser, sondern mit der Lösung eines passenden Salzes auszuwaschen. Die theoretische Erörterung aller dieser Erscheinungen wird an einer späteren Stelle erfolgen.

Die benetzenden und capillar festgehaltenen Antheile der Auswascheflüssigkeit werden schliesslich durch Verdampfen entfernt. Hierbei kommt in Betracht, dass der Dampfdruck benetzender dünnster Flüssigkeitshäutchen viel geringer ist, als der derselben Flüssigkeit in freiem Zustande. Man muss daher mit der Temperatur weit über den Siedepunkt der Flüssigkeit gehen, um ihre letzten Antheile mit praktisch ausreichender Vollständigkeit zu entfernen, und zwar um so höher, je feiner das Pulver ist. Die höchsten Temperaturen erfordern colloide Stoffe.

5. *Theorie des Auswaschens.*

Sei a die Menge der Flüssigkeit, welche bei dem auszuwaschenden Körper verbleibt, und m die Menge der jedes-

mal hinzugesetzten Waschflüssigkeit, von welcher wir annehmen, dass sie jedesmal mit dem Niederschlage gleichförmig vermischt wird, so wird nach dem Zugiessen der Flüssigkeitsmenge m die Gesammtmenge der Flüssigkeit $m+a$ sein, und die ursprüngliche Menge ist auf den $(m+a)$ten Theil verdünnt. Sei ferner x_0 die Concentration des zu entfernenden Stoffes in der ursprünglichen Flüssigkeit, so ist seine absolute Menge nach dem ersten Abtropfen gleich ax_0; durch den Zusatz von m Waschflüssigkeit geht die Concentration auf den Bruchtheil $x_1 = \frac{a}{m+a} x_0$ herunter, und lässt man wiederum abtropfen, bis die Menge a der Flüssigkeit beim Niederschlage ist, so hat die absolute Menge auf $ax_1 = \frac{a}{m+a} . ax_0$ abgenommen. Ein zweiter Zusatz von m Waschflüssigkeit ergiebt die Concentration $x_2 = \frac{a}{m+a} x_1 = \left(\frac{a}{m+a}\right)^2 x_0$ und die absolute rückständige Menge $ax_2 = \left(\frac{a}{m+a}\right)^2 ax_0$. In gleicher Weise geht es fort, und nach n Auswaschungen bleibt beim Niederschlage der Rückstand

$$ax_n = \left(\frac{a}{m+a}\right)^n ax_0$$

Aus dieser Formel ergiebt sich, dass für eine gleiche Anzahl n von Aufgüssen der Rest ax_n um so kleiner wird, je kleiner der Bruch $\frac{a}{m+a}$ ist, d. h. je vollständiger man abtropfen lässt (wodurch a verkleinert wird) und je mehr Waschflüssigkeit m man jedesmal nimmt. Beträgt letztere z. B. das neunfache der Benetzung, und ist das erste Mal 1 g fremden Stoffes beigemischt gewesen, so ist nach viermaligem Auswaschen nur noch $\left(\frac{1}{10}\right)^4$ g, d. h. 0.0001 g vorhanden.

Etwas anders gestaltet sich die Beantwortung der Frage, wie man mit einer *gegebenen Flüssigkeitsmenge* am besten auswäscht. Der Ansatz erfordert Differentialrechnung und

soll hier unterbleiben; das Ergebniss ist, dass es vortheilhafter ist, viele Male mit kleinen Portionen Waschflüssigkeit, als wenige Male mit grossen auszuwaschen.

6. *Die Adsorptionserscheinungen.*

Indessen stimmen die Ergebnisse dieser zuerst von Bunsen aufgestellten Rechnung keineswegs mit den Thatsachen. Nach dem oben gemachten Ueberschlage müsste ein viermaliges Auswaschen mit dem Zehnfachen der im Filter verbleibenden Wassermenge unter gewöhnlichen Umständen stets vollauf genügend sein, während die Erfahrung lehrt, dass alsdann der Niederschlag noch keineswegs rein ist. Dieser Widerspruch rührt von der falschen Annahme her, dass die Menge der Verunreinigung beim Anrühren des Niederschlages mit der (m—1)-fachen Wassermenge und Abfiltriren von m—1 Theilen wirklich auf den m-ten Theil zurückgeht. Dies ist nicht der Fall, und der Umstand, welcher bei dem obigen Ansatz unberücksichtigt geblieben war, liegt in der *Adsorption*, oder in der Eigenschaft der Berührungsflächen zwischen festen Körpern und Lösungen, dass daselbst die Concentration des gelösten Stoffes eine andere, und zwar wohl immer eine grössere ist, als in der übrigen Lösung. Hierdurch ist zunächst die Menge des gelösten Körpers, welcher nach dem Abtropfen beim Niederschlage verbleibt, grösser, als der Menge der anhaftenden Flüssigkeit entspricht, ferner aber ist die Menge, welche durch das jedesmalige Waschen entfernt wird, kleiner, als nach der oben gemachten Annahme. Beide Ursachen führen dahin, das Auswaschen weniger wirksam zu machen, als oben angenommen wurde.

Ueber die Gesetze der Adsorption ist gegenwärtig noch fast nichts bekannt. Nur soviel lässt sich sagen, dass die adsorbirte Menge sehr wahrscheinlich der Oberfläche proportional und im übrigen eine Function der Natur des festen und des gelösten Körpers, sowie der Concentration

des letzteren ist. Ueber diese letzte Function, deren Kenntniss die Voraussetzung für eine rationelle Theorie des Auswaschens wäre, ist nichts mehr zu sagen, als dass bei gegebener Natur und Grösse der Oberfläche die adsorbirte Menge sehr wahrscheinlich nicht ganz der Concentration proportional ist, sondern langsamer abnimmt, als diese.

Um für die einfache Annahme, dass die adsorbirte Menge der Concentration der Lösung proportional ist[1]), das Verhalten beim Auswaschen zu übersehen, setzen wir das Verhältniss zwischen der adsorbirten Menge x und der Concentration der Lösung c gleich k, so dass die Beziehung besteht

$$c = kx$$

Bringt man die Menge m der Waschflüssigkeit zu dem Niederschlag, auf welchem ursprünglich die Menge x_0 des gelösten Körpers adsorbirt sein soll, so wird die noch verbleibende Menge x_1 bestimmt sein durch

$$\frac{x_0 - x_1}{m} = kx_1,$$

indem die Menge $x_0 - x_1$ in Lösung gegangen ist und dort mit der Menge m des Lösungsmittels die Concentration $\frac{x_0 - x_1}{m}$ ergeben hat. Fügt man nach völligem Ablaufen der Lösung von neuem die Menge m der Waschflüssigkeit hinzu, so ist der übrig bleibende Theil x_2 des adsorbirten Stoffes gegeben durch die analoge Gleichung

$$\frac{x_1 - x_2}{m} = kx_2$$

Wird hieraus $x_1 = \frac{x_0}{km + 1}$ eliminirt, so folgt

[1]) Von der absoluten Menge des gelösten Körpers oder der Lösung kann die absorbirte Menge nicht abhängen. Denn denkt man sich den auf dem festen Körper adsorbirten Stoff mit der Lösung im Gleichgewicht, so kann dies Gleichgewicht nicht dadurch gestört werden, dass man sich durch die Lösung an beliebiger Stelle eine Scheidewand gelegt und den ausserhalb der Scheidewand gelegenen Theil der Lösung entfernt denkt.

$$x_2 = \frac{x_0}{(km+1)^2}$$

und allgemein für ein n-maliges Auswaschen

$$x_n = \left(\frac{1}{km+1}\right)^n x_0$$

Die Gleichung stimmt formal mit der S. 18 gegebenen überein, nur dass die Menge der Waschflüssigkeit m noch mit einem Coefficienten k multiplicirt ist. Das heisst, dass das Auswaschen unter Berücksichtigung der Adsorption denselben Verlauf nimmt, wie ohne diese, dass aber von der dort angenommenen Wirkung des Lösungsmittels nur ein Bruchtheil zur Geltung kommt.

Wie erwähnt, ist es nicht wahrscheinlich, dass man k als constant auch für grosse Verdünnungen annehmen darf. Vielmehr nimmt vermuthlich k mit steigender Verminderung der adsorbirten Menge schnell ab, und dadurch wird eine weitere Verminderung in der Wirkung des fortdauernden Auswaschens hervorgebracht. Wenigstens lässt die praktische Erfahrung von der Schwierigkeit, die letzten Antheile der adsorbirten Stoffe auszuwaschen, auf ein derartiges Verhalten des Coefficienten k schliessen.

Bei der vorstehenden Rechnung ist keine Rücksicht auf die in den Poren des Niederschlags durch Capillarwirkung zurückgehaltene Flüssigkeitsmenge genommen worden. Es ist leicht zu übersehen, dass beim Berücksichtigen dieser Antheile die Formel zwar etwas verwickelter, aber von gleichem Bau, wie die gegebene ausfallen wird: die nachbleibende Menge der Verunreinigung vermindert sich stets in abnehmender geometrischer Reihe mit der Zahl der Auswaschungen. Auch die Regel, das Waschwasser in kleinen Antheilen aufzugiessen und es jedesmal völlig ablaufen zu lassen, bleibt unverändert in Kraft.

Adsorptionswirkungen werden nicht nur von den Niederschlägen ausgeübt, sondern auch von dem Filtrirmaterial, speziell von der Cellulose des Filtrirpapiers. In

Rücksicht auf den Zweck wird für dieses eine feinporöse Beschaffenheit angestrebt, welche für die Ausbildung erheblicher Adsorptionswirkungen sehr günstig ist. Bei der gewöhnlichen Anwendung des Filters kommt dies nur insofern in Betracht, als es die Anwendung kleiner und glatt anliegender Filter nahelegt, die man beim Auswaschen vollständig mit Wasser anfüllt, um auch die Ränder rein zu erhalten. Wichtig wird die Rücksicht auf diese Wirkungen aber in dem häufigen Falle, wo man eine trübe Lösung theilweise durch ein trockenes Filter abfiltrirt, um in einem bestimmten Antheil der Gesammtflüssigkeit eine Gehaltsbestimmung auszuführen. *Alsdann sind die ersten durchlaufenden Tropfen stets wegzuschütten,* da sie infolge der Adsorption durch das Filtrirpapier von viel geringerer Concentration sind, als die übrige Flüssigkeit. Das Filter erreicht sehr schnell den Gleichgewichtszustand der Adsorption, und die später durchlaufende Flüssigkeit behält dieselbe Concentration, die sie ursprünglich besass.

Alkalische Flüssigkeiten zeigen diese Erscheinung besonders deutlich; in geringerem Masse Säuren und Neutralsalze.

7. *Vergrösserung des krystallinischen Kornes.*

Die S. 14 erwähnte Thatsache, dass feinpulvrige krystallinische Niederschläge beim Digeriren mit der Lösung, aus der sie entstanden sind, ein gröberes Korn erhalten, ist von sehr allgemeiner Beschaffenheit. Die Ursache ist darin zu suchen, dass an der Grenzfläche zwischen festen und flüssigen Körpern ebenso eine Oberflächenspannung besteht, wie an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeiten und Gasen, der sogenannten freien Oberfläche der Flüssigkeiten. Diese Oberflächenspannung wirkt dahin, dass die vorhandenen Oberflächen möglichst verkleinert werden, was in unserem Falle nur durch Vergrösserung der einzelnen Krystalle bei gleichbleibender Gesammtmenge, d. h. durch Vergröberung des Kornes zu erreichen ist.

Der Vorgang, durch welchen diese Umwandlung erreicht wird, beruht auf der etwas grösseren Löslichkeit der kleinen Krystalle gegenüber den grösseren. Zwar ist ein solcher Unterschied experimentell noch nicht nachgewiesen und wird sich bei seiner Kleinheit voraussichtlich noch lange dem Nachweise entziehen. Aus den eben mitgetheilten Ueberlegungen bezüglich der Oberflächenspannung folgt aber dieser Schluss mit Nothwendigkeit auf Grund der Energieprinzipien. Durch diese verschiedene Löslichkeit der grossen und kleinen Krystalle wird die Flüssigkeit beständig übersättigt in Bezug auf die kleinen Krystalle; die kleinen müssen sich daher auflösen, während die grossen wachsen.

Es kann noch die Frage aufgeworfen werden, wie sich die Sache bei *unlöslichen* Stoffen verhalte. Darauf ist zu antworten, dass es solche nicht giebt. Wir müssen prinzipiell annehmen, *dass jeder Körper löslich ist*; der Betrag der Löslichkeit kann sehr verschieden sein, er kann aber nie gleich Null werden. In der That ist es in jüngster Zeit möglich geworden, sogar bei Stoffen wie Chlor-, Brom- und Jodsilber die Löslichkeit nicht nur nachzuweisen, sondern auch zu messen.

Die Geschwindigkeit der Umwandlung ist von mehreren Umständen abhängig. Einmal wächst sie mit der Löslichkeit des Körpers. Dies ist so wesentlich, dass etwas löslichere Niederschläge, wie Magnesium-Ammoniumphosphat, meist schon grobkrystallinisch ausfallen, oder es in kurzer Frist werden. Dann pflegt die Umwandlung auch bei hoher Temperatur schneller zu verlaufen, als bei niedrigerer. Dies liegt einerseits an der gesteigerten Löslichkeit, welche den meisten Stoffen bei höherer Temperatur eigen ist, sodann aber auch an der sehr viel grösseren Diffusionsgeschwindigkeit des gelösten Stoffes, durch welche der Transport von den Orten der Auflösung zu denen der Ausscheidung beschleunigt wird.

Die Erzeugung grobkrystallinischer Niederschläge ist nicht nur wegen der geschwinderen Filtration anzustreben,

sondern auch, weil sie reiner und leichter auszuwaschen sind, als sehr feine. Denn die Verunreinigung durch Adsorption ist der Oberfläche proportional, also um so kleiner, je gröber das Korn ist. Nur in so fern ist hier eine Grenze gegeben, als grössere Krystalle leicht Mutterlauge einschliessen und auf diese Weise zu einer Verunreinigung gelangen, die durch Waschen überhaupt nicht zu entfernen ist. Doch tritt dieser Zustand bei analytisch in Betracht kommenden krystallinischen Niederschlägen, soviel bekannt, nicht ein.

8. Colloide Niederschläge.

Manche amorphe Stoffe haben die Eigenschaft einer unbestimmten Löslichkeit in Wasser. Die Lösungen, welche sie bilden, unterscheiden sich einigermassen von der gewöhnlichen und bilden Uebergänge zwischen solchen und den mechanischen Aufschlämmungen oder Suspensionen. Aus diesen Lösungen werden die Stoffe durch verschiedene Ursachen wie Erhitzen, Zusatz fremder Stoffe, Eintrocknen abgeschieden; manche von ihnen verlieren dann die Fähigkeit, sich in Wasser wieder aufzulösen oder aufzuschlämmen, andere behalten sie bei. Durch stärkeres Erhitzen bis zum Glühen wird diese Fähigkeit jedoch wohl immer endgültig zerstört.

Solche amorphe Stoffe sind Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, die meisten Metallsulfide. Sie erscheinen bei der Analyse als gallertartige oder flockige Niederschläge und sind meist schlecht auszuwaschen, weil sie wegen ihrer Feinheit die Filter verstopfen und Neigung haben, nach einigem Auswaschen durchzugehen.

Die Neigung der Stoffe, colloide oder Pseudolösungen zu bilden, ist ziemlich verschieden, für analytische Zwecke ist ein möglichst geringer Grad davon erwünscht.

Alle solche Stoffe werden durch Lösungen von Salzen gefällt; in gleichem Sinne, nur meist noch stärker, wirken Säuren und Basen, soweit sie nicht chemische Aenderungen hervorrufen. Auf die Natur des Salzes scheint es nur wenig

anzukommen, dagegen hängt die erforderliche Concentration von der Natur des Colloidkörpers ab. Entfernt man die Salzlösung, oder verdünnt sie auch nur über ein gewisses Mass, so gehen viele gefällte Colloidkörper wieder in Lösung; andere erfahren in gefälltem Zustande eine Veränderung, so dass sie unlöslich werden. Das letztere ist wahrscheinlich der allgemeinere Fall, doch erfolgt bei vielen Stoffen der Uebergang zu langsam, um bequem beobachtet und angewendet zu werden. Da bei der Fällung solcher Stoffe zu analytischen Zwecken meist Salze, Säuren oder Basen zugegen sind, so erscheinen sie zumeist als Niederschläge; wird beim Auswaschen diese Lösung verdünnt, so tritt ein Zeitpunkt ein, wo wieder eine Pseudolösung entstehen kann. Dies erfolgt zunächst in den oberen Schichten des Niederschlages. Die entstandene Pseudolösung wird dann meist beim Durchgang durch den übrigen Niederschlag und das Filter mit concentrirter Salzlösung in Berührung kommen, es tritt dort wieder in den Poren Fällung ein, und auf diese Weise werden die Poren verengt und das Filter wird verstopft. Weiterhin geht dann die Pseudolösung auch durch das Filter, und die Erscheinung des „Durchgehens“ ist da.

Um dies zu vermeiden, muss man dafür sorgen, dass stets eine genügend concentrirte Salzlösung mit dem Niederschlag in Berührung bleibt. Zu diesem Zwecke wäscht man statt mit reinem Wasser mit einer Salzlösung aus. Da die Natur des Salzes von geringem Belang für den Zweck ist, wird man ein solches wählen, welches sich hernach möglichst leicht entfernen lässt, also ein flüchtiges, wie Ammoniumacetat. Muss die Lösung gekocht werden, wie bei der Abscheidung der Titansäure, so kann Ammoniumacetat nicht benutzt werden; man nimmt dann Natriumsulfat.

In seltenen Fällen erhält man bei der Analyse Colloidkörper aus Lösungen, die keine Salze enthalten, z. B. wenn man eine reine Lösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff fällt. Alsdann entsteht überhaupt kein Nieder-

schlag, sondern eine halbdurchsichtige Flüssigkeit, die unverändert durch alle Filter geht. Um einen filtrirbaren Niederschlag zu erhalten, muss man ein Salz oder eine Säure hinzufügen, worauf je nach der Concentration früher oder später die bekannten gelben Flocken sich bilden.

Ein zweiter Umstand, welcher günstig auf die Handhabung colloider Niederschläge wirkt, ist höhere Temperatur. Manche Colloidkörper scheiden sich schon durch Erwärmen ihrer Pseudolösungen völlig aus; alle gehen bei höherer Temperatur in dichtere, weniger leicht aufschlämmbare Formen über. So wird Kieselsäure bei längerem Trocknen auf dem Wasserbade unlöslich, und Thonerde filtrirt sich weit leichter, wenn man sie in gefälltem Zustande einige Stunden in der Hitze digerirt.

Die Adsorptionserscheinungen sind bei Colloidkörpern infolge ihrer äusserst feinen Vertheilung sehr stark entwickelt und erschweren häufig das Auswaschen dermassen, dass es in angemessener Zeit nicht zu Ende geführt werden kann. Auch diese Schwierigkeit wird durch alle Umstände vermindert, welche ein Dichterwerden des Niederschlages bedingen. Insbesondere sind anhängende Verunreinigungen nach dem Glühen des Niederschlages gewöhnlich viel leichter auszuwaschen, als vorher, da durch die starke Erhitzung der höchste Grad der Verdichtung, zuweilen sogar der Uebergang in andere, wahrscheinlich krystallinische Formen erreicht wird. Durch die Verdichtung erfolgt eine bedeutende Verminderung der Oberfläche, und damit ein Loslassen des grössten Theils des adsorbirten Stoffes. Aehnlich wirkt eine chemische Umwandlung; aus Kobaltoxyd, das durch Kali gefällt ist, lässt sich letzteres nicht auswaschen, mit Leichtigkeit aber aus dem metallischen Kobalt, das man aus ersterem durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellt hat. Auf die beim Glühen möglichen chemischen Vorgänge zwischen dem Niederschlage und dem adsorbirten Stoff ist in derartigen Fällen stets gebührende Rücksicht zu nehmen.

9. Decantiren.

Eine noch einfachere Art der Trennung fester und flüssiger Stoffe, als das Filtriren, ist das Decantiren. Man lässt beide Körper gemäss den meist erheblichen Verschiedenheiten ihres specifischen Gewichtes sich in Schichten trennen und entfernt dann die (leichtere) Flüssigkeitsschicht durch Abgiessen. Eine quantitative Trennung ist auf diesem Wege nicht ausführbar, so dass dieses Verfahren in der Analyse nur als Beihilfe für die Filtrationsarbeit zur Anwendung kommt, indem die abgesetzte Flüssigkeit durch ein Filter gegossen wird, welches die mitgerissenen Theilchen des festen Körpers zurückhält. Auch das Auswaschen kann auf gleiche Weise erfolgen, und man spart oft auf diesem Wege bei sehr feinen oder bei colloiden Niederschlägen, die das Filter verstopfen, erheblich an Zeit. Stoffe, welche durch das Filter gehen, setzen sich beim Decantiren nicht ab; die Ursache ist in beiden Fällen die gleiche, und ebenso die Abhilfe des Uebelstandes (vgl. S. 25).

Durch Centrifugalwirkung kann das Absetzen sehr beschleunigt werden, indem dadurch die trennenden Druckunterschiede bis zu erheblichen Beträgen gesteigert werden können.

10. Trennung flüssiger Körper von flüssigen.

Trennungen zweier Flüssigkeiten können nur in Frage kommen, wenn diese sich nicht gegenseitig vermischen oder lösen. Nun sind allerdings, streng genommen, alle Flüssigkeiten in einander theilweise löslich, doch ist bei vielen Flüssigkeitspaaren die gegenseitige Löslichkeit gering genug, um praktisch ausser Betracht bleiben zu können.

Die Sonderung gemengter Flüssigkeiten erfolgt durch Absitzenlassen, das gegebenen Falls durch Centrifugalkraft beschleunigt werden kann, und darauffolgende mechanische Trennung mittels Abhebern oder bequemer mittels des Scheidetrichters. Die Trennung lässt sich um so leichter

und vollständiger bewerkstelligen, je kleiner die Trennungsfläche beider Flüssigkeiten wird.

Analytisch wird diese Trennung beim „Ausschütteln" angewendet. Hierbei handelt es sich um einen Stoff, der in beiden Flüssigkeiten ungleich löslich ist und daher sich in einer von beiden concentrirt. Eine praktische vollständige Trennung lässt sich nur durch Wiederholung des Verfahrens erreichen.

11. Trennung gasförmiger Körper von festen oder flüssigen.

Wegen des grossen Unterschiedes der specifischen Gewichte scheiden sich gas- und dampfförmige Körper von festen oder flüssigen ausserordentlich schnell und leicht, so dass man das Verfahren vielfach benutzt. Da nur verhältnissmässig wenige Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur Gasgestalt haben, so wird die Trennung meist bei höherer Temperatur bewerkstelligt, und man gelangt zu den Operationen der Destillation und Sublimation. In diesem letzteren Falle nimmt das Verfahren eine besonders handliche Gestalt an, indem die Stoffe nur vorübergehend in den Dampfzustand gelangen und alsbald wieder zu flüssigen oder festen Stoffen verdichtet werden. Dadurch erspart man die für Gase erforderlichen grossen Räume, und indem man die Verdichtung des Dampfes in einem dazu bestimmten Gefässe erfolgen lässt, erlangt man eine sehr bequeme und nahezu vollständige Trennung. Ungeschieden bleibt nur der Antheil des Dampfes, welcher zum Schluss das Destillirgefäss anfüllt, doch kann man diesen durch Verdrängen mit einem anderen Gase oder Dampfe gleichfalls fortschaffen.

12. Trennung verschiedener Gase.

Da alle Gase, soweit sie sich nicht chemisch beeinflussen, in allen Verhältnissen mischbar sind, so ist eine unmittelbare Scheidung eines Gasgemenges in seine Bestandtheile auf mechanischem Wege nicht ausführbar. Eine

theilweise Trennung erfolgt durch *Diffusion*, indem leichtere Gase sich im allgemeinen schneller durch andere Gase sowie durch poröse Scheidewände verbreiten, als schwerere. Doch ist auf diesem Wege eine vollständige Trennung nicht erreichbar, und das Verfahren hat mehr zum Nachweis des Vorhandenseins der Mischungsbestandtheile, als zu ihrer wirklichen Trennung gedient.

Die Anwendung poröser Scheidewände gestattet häufig, weitergehende Trennungen zu erzielen, als die freie Diffusion in ein anderes, indifferentes Gas, namentlich, da man das Verfahren wiederholen kann. Für einzelne Gase giebt es Scheidewände, welche eine absolute Trennung zu ermöglichen scheinen, wie z. B. erhitztes Palladium oder glühendes Platin Wasserstoff leicht durchtreten lässt, während alle anderen Gase zurückgehalten werden. Doch handelt es sich in solchen Fällen ziemlich sicher nicht um einfache mechanische Siebwirkungen, sondern um Zwischenwirkungen vom Charakter der Lösung oder chemischen Verbindung.

Eine weitere Möglichkeit theilweiser Scheidung würde in der verschiedenen Adsorptionsfähigkeit der Gase durch poröse feste Körper liegen. Man macht von dieser Eigenschaft gelegentlich Gebrauch, wenn man übelriechende Gase aus der Luft durch geglühte Holzkohle entfernt, doch ist zu analytischen Zwecken das Verfahren noch nicht angewendet worden.

Alle diese Methoden der Gastrennung sind von sehr unvollkommener Beschaffenheit. Wo es sich daher um genaue Trennungen handelt, geht man ausschliesslich den Weg, eines der Gase in einen festen oder flüssigen Körper, meist durch chemische Umwandlung, überzuführen, dessen Trennung von dem übrigen Gasantheil dann ohne Schwierigkeiten erfolgt.





Drittes Kapitel.

Physikalische Scheidungsmethoden.

1. Allgemeines.

NACHDEM die möglichen Fälle, unter denen die Aufgabe der Trennung mehrerer Stoffe sich darstellen kann, betrachtet und auf ihre Brauchbarkeit untersucht worden sind, ergab sich, dass es Fälle, wie mischbare Flüssigkeiten oder Gase giebt, welche keine, oder keine hinlänglich genaue Trennung gestatten. Andere Fälle unterlagen experimentellen Schwierigkeiten oder Umständlichkeiten. Solchen Aufgaben gegenüber wird der Ausweg der Scheidung eingeschlagen, indem das Material durch geeignete Behandlung in einen andern Zustand gebracht wird, in welchem die beabsichtigte Trennung leicht und vollständig ausgeführt werden kann. Diese bevorzugten Fälle sind in den Combinationen fest-flüssig und flüssig-gasförmig, resp. fest-gasförmig gegeben, und auf diese sind die anderen durch passende Aenderungen der Bedingungen zurückzuführen.

Die Hilfsmittel, diese Aenderungen hervorzubringen, sind Aenderung der Temperatur und Anwendung von Lösungsmitteln. Erstere kommen wesentlich für die Fälle in Betracht, in denen einer der Bestandtheile gasförmig gemacht werden kann; denn die Trennung eines flüssigen Stoffes von einem festen kann wegen der nachbleibenden Benetzung nur unvollständig erfolgen, und die bei Lösungen

mögliche Vervollständigung durch Nachwaschen mit dem Lösungsmittel ist hier nicht möglich. Andererseits ist die Anwendung von Lösungsmitteln das bevorzugte Verfahren für die Trennung fest-flüssig. Es tritt dem ersten gegenüber durchaus in den Vordergrund, da es viel mehr Stoffe giebt, die sich auflösen, als Stoffe, die sich verdampfen lassen.

Auf die beiden Methoden der Destillation und der Lösung beschränken sich sonach im wesentlichen die physikalischen Hilfsmittel zur Herstellung geeigneter Trennungsbedingungen. Sind auch diese nicht zulänglich, so müssen die chemischen Hilfsmittel eintreten, die später betrachtet werden sollen.

2. *Theorie der Destillation.*

Allgemein gesprochen ist jedem festen oder flüssigen Stoff die Fähigkeit zuzuschreiben, bei jeder Temperatur in Gasgestalt überzugehen, doch tritt dieser Vorgang in messbarer Weise nur bei einem Theil der Stoffe und oberhalb gewisser, jedem Stoffe eigener Temperaturgrenzen auf. Das Gesetz dieses Ueberganges ist einfach und ganz allgemein: die Vergasung (oder Verdampfung) erfolgt so lange, bis das Gas (der Dampf) an der Oberfläche des verdampfenden Körpers eine bestimmte Concentration erreicht hat, die nur von der Natur des letzteren und von der Temperatur abhängig ist. Die letztere Abhängigkeit ist derart, dass ausnahmslos mit steigender Temperatur diese charakteristische Concentration zunimmt.

Gewöhnlich wird das fragliche Gesetz so ausgesprochen, dass zu jeder Temperatur ein bestimmter *Druck* des Dampfes gehört. Dann muss für den Fall, dass noch andere Gase zugegen sind, als in Betracht kommender Druck der Partialdruck des fraglichen Dampfes angegeben werden. Diesen kann man aber im Gemenge nicht anders bestimmen, als indem man das Mengenverhältniss zwischen dem Dampf und den anderen Gasen ermittelt und nach Division mit

den entsprechenden specifischen Gewichten den Gesammtdruck im Verhältniss der so gefundenen Zahlen theilt. Diesem Verfahren gegenüber hat die gegebene Definition den Vorzug weit grösserer Einfachheit, da die Messung der Concentration nur die Kenntniss der Menge und des Volums erfordert; auch fallen einige begriffliche Schwierigkeiten bezüglich des Partialdruckes fort.

Zu betonen ist, dass es bei diesem Gesetz nur auf die Concentration, resp. den Partialdruck des Dampfes selbst ankommt. Ob in dem Raum andere Gase oder Dämpfe anwesend sind, hat auf das Gleichgewicht keinen (oder nur einen sekundären, hier nicht in Betracht zu ziehenden) Einfluss.

Darnach ist die Destillation in dem Falle, dass Körper von sehr verschiedenem Dampfdruck, also praktisch gesprochen, flüchtige Körper von nicht-flüchtigen getrennt werden sollen, eine sehr einfache Sache. Man bringt die Temperatur des Gemisches auf den Siedepunkt des flüchtigen Bestandtheils, d. h. auf die Temperatur, bei welcher sein Dampfdruck den herrschenden Luftdruck eben zu übertreffen beginnt, und sorgt im Falle, dass der flüchtige Antheil gesammelt werden soll, dafür, dass der entstehende Dampf durch Abkühlung verdichtet und gesammelt wird. Zum Schluss bleibt das Destillirgefäss mit den Dämpfen des flüchtigen Stoffes gefüllt; sollen diese quantitativ gesammelt werden, so muss mittelst eines indifferenten Gasstromes nachgewaschen werden, wofür gegebenen Falls bei der Zusammenstellung des Apparates von vornherein Sorge zu tragen ist.

Da der Siedepunkt vom äusseren Druck abhängt, so kann man seine häufig wünschenswerthe Erniedrigung erzielen, indem man den Druck herabsetzt. Zu diesem Zwecke wird der Destillirapparat luftdicht zusammengesetzt und vor der Destillation luftleer gepumpt. Das gleiche Ziel erreicht man, da es auch hier nur auf den Partialdruck ankommt, durch Beimischung eines anderen

Gases oder Dampfes, also durch Verdampfung in einem Gas- oder Dampfstrom. Welchen von beiden man wählt, hängt von den Umständen ab. Soll das Destillat gesammelt werden, so verdient ein Dampfstrom immer den Vorzug, da die Verdichtung vermengter Dämpfe ohne Verlust erfolgen kann, während ein beigemischtes Gas stets soviel von dem flüchtigen Stoff mitnehmen wird, als seinem Volum und dem Dampfdruck des letzteren bei der Temperatur des Kühlers entspricht. Soll das Destillat nicht gesammelt werden, so hat ein Gasstrom wegen bequemerer Anwendung häufig Vortheile.

Die Menge des flüchtigen Körpers, welche vom Gasstrom mitgenommen wird, ist seinem Dampfdruck bei der Temperatur der Destillation und dem Volum des mitnehmenden Gases proportional. Ist B der Barometerstand und p der Dampfdruck hei der fraglichen Temperatur, so stehen die Volume v und V der beiden Antheile im Gasgemisch im Verhältniss der Partialdrucke $\frac{p}{B-p}$, und wir haben das Dampfvolum v des zu destillirenden Körpers, bezogen auf den Luftdruck B, zu $v = V \frac{p}{B-p}$; wird dieser Werth mit der Dampfdichte multiplicirt, so ergiebt sich das Gewicht der überdestillirten Menge.

3. Destillation von Flüssigkeitsgemengen.

Zwei Flüssigkeiten mischen sich entweder garnicht, theilweise oder vollständig und in allen Verhältnissen. Der erste Fall ist als theoretisch unmöglicher Grenzfall anzusehen, welcher aber praktisch oft nahe genug erreicht wird. Die Theorie der Destillation nicht mischbarer flüchtiger Flüssigkeiten ist in den eben dargelegten Verhältnissen des Verdampfens in einem Gasstrome schon gegeben, von dem sie nur ein Einzelfall ist. Denn hier ist die Verdampfungstemperatur nicht mehr beliebig, wie dort, sondern ist durch den Siedepunkt jeder der beiden Flüssigkeiten bei dem

Partialdrucke des zugehörigen Dampfes gegeben; diese beiden Siedepunkte sind nothwendig identisch und liegen unterhalb der Siedetemperatur des leichter siedenden Stoffes, da dessen Partialdruck nothwendig kleiner ist, als der Gesammtdruck oder der äussere Luftdruck.

Das Mengenverhältniss der gemeinsam destillirenden Stoffe ist in diesem Falle constant, so lange beide Stoffe in der Blase vorhanden sind. Sind p_1 und p_2 die beiden Partialdrucke, d_1 und d_2 die Dampfdichten, so stehen die Gewichtsantheile m_1 und m_2 in dem Verhältniss

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{p_1 \; d_1}{p_2 \; d_2}$$

Ganz dieselben Gesetze gelten, wenn einer der beiden Stoffe ein fester, in dem anderen nicht löslicher Körper ist.

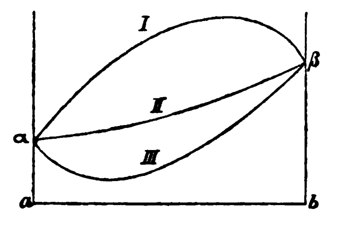
Im gemeinsamen Destillat lassen sich beide Stoffe ohne weiteres trennen, da sie nach der Voraussetzung nicht mischbar sind. Die Destillation erscheint also in diesem Falle zwecklos. In der That wird sie auch nur als Ersatz des im vorigen Paragraphen erörterten Destillirens im Gas- oder Dampfstrom angewendet, um einen flüchtigen Stoff von weiter vorhandenen nichtflüchtigen zu scheiden.

Sind beide Flüssigkeiten theilweise mischbar, derart, dass sich etwas von der ersten in der zweiten auflöst, und umgekehrt, dass aber beide Lösungen sich nicht vermischen, so bleiben die eben entwickelten Gesetze noch theilweise in Geltung. Zunächst ist zu betonen, dass beide Lösungen den gleichen Dampfdruck in Bezug auf beide Bestandtheile haben. Beim Destilliren erhält man also ein constant bleibendes Gemisch beider Stoffe, so lange noch zwei Schichten in der Retorte vorhanden sind; dieses Gemisch wird sich in der Vorlage wieder in zwei nicht mischbare, gegenseitig gesättigte Lösungen sondern. Eine weitergehende Trennung lässt sich also durch eine solche Destillation nicht bewerkstelligen, und der Fall kommt für die Analyse nicht in Betracht.

Sondert man aber die beiden nicht mischbaren Antheile, A mit etwas B, und B mit etwas A, und destillirt beide für sich, so kann man allerdings eine weitere Trennung bewerkstelligen. Dieses Verfahren gehört aber unter den Fall der Destillation homogener Lösungen, zu dem wir jetzt übergehen wollen.

Bei homogenen Gemengen flüchtiger Stoffe ist der gemeinsame Dampfdruck immer niedriger, als die Summe der Dampfdrucke der Bestandtheile bei derselben Temperatur. Dies rührt daher, dass in jedem Falle der Dampfdruck eines flüchtigen Stoffes durch Auflösen eines anderen abnimmt.

Das Verhalten homogener Gemische beim Destilliren lässt sich am besten übersehen, wenn man sich ihren gemeinsamen Dampfdruck als Function der Zusammensetzung graphisch aufgezeichnet denkt. Es stelle am Anfang der Coordinaten die Ordinate a α den Dampfdruck der ersten, am Ende die Ordinate b β den Dampfdruck der zweiten Flüssigkeit dar, so werden die Dampfdrucke aller Gemenge aus beiden, die man je nach ihrer Zusammensetzung zwischen a und b aufträgt, eine stetige Curve bilden, welche einem der drei Typen I, II, III entspricht. Es wird mit anderen Worten entweder eine Gemenge geben, dessen Dampfdruck höher als der aller anderen ist (Curve I), oder ein Gemenge mit niedrigstem Dampfdruck (III), oder endlich werden die Dampfdrucke zwischen den beiden Endwerthen ohne Maximum oder Minimum verlaufen (II). Im ersten Falle liegen die Siedepunkte der Gemenge unterhalb der mittleren Werthe und es giebt ein Gemenge mit niedrigstem Siedepunkt; im Falle III giebt es ein Gemenge mit höchstem Siedepunkte, und im Falle II liegen alle Siedepunkte der Gemenge zwischen denen der Bestandtheile. Nun gilt der



Satz, dass bei dem Gemenge, welches den höchsten oder den niedrigsten Siedepunkt besitzt, der Dampf dieselbe Zusammensetzung haben muss, wie die Flüssigkeit selbst. Somit verhalten sich solche Gemenge wie einheitliche Flüssigkeit und lassen sich durch Destillation nicht scheiden. Daraus geht hervor, dass man Gemenge solcher Flüssigkeiten, welche dem Typus I oder III angehören, durch Destillation nur in das „ausgezeichnete“ Gemenge vom höchsten oder niedrigsten Siedepunkt, und diejenige Flüssigkeit, welche in Bezug auf dies Gemenge im Ueberschuss vorhanden ist, überführen kann, eine weitere Trennung ist auf diesem Wege unmöglich[1].

Dagegen lässt sich im Falle II eine mehr oder weniger vollständige Trennung erzielen. Bringt man ein beliebiges Gemenge solcher Flüssigkeiten zum Sieden, so wird der Dampf ein anderes Verhältniss beider Bestandtheile aufweisen, als es in der Flüssigkeit vorliegt, und zwar wird er im Allgemeinen mehr von der leichter flüchtigen Substanz enthalten. Im Destillat findet also eine Bereicherung in Bezug auf diese statt, welche um so vollständiger ist, je grösser der Unterschied der Dampfdrucke beider Flüssigkeiten ist. Durch Wiederholung der Destillation mit dem ersten Antheil des Destillats wird die Trennung weiter geführt, und man gelangt so stufenweise zu einer Ansammlung der leichter flüchtigen Flüssigkeit in den Destillaten und der schwerer flüchtigen in den Rückständen.

Diese Wiederholung der Destillation lässt sich automatisch ausführen, wenn man den Dampf der Flüssigkeit theilweise verdichtet, und die nachströmenden Dämpfe zwingt, durch diesen verflüssigten Antheil zu streichen. Zu diesem Zweck sind mannigfaltige Destillationsaufsätze construirt

[1] Man hat solche constant siedende Gemenge häufig als chemische Verbindungen angesehen, doch mit Unrecht. Dass sie solche nicht sind, geht schon daraus hervor, dass ihre Zusammensetzung stetig mit dem *Druck* veränderlich ist, unter welchem man sie destillirt.

worden, auf deren Beschreibung hier nicht eingegangen werden kann, zumal das Verfahren der *fractionirten Destillation* nur zu annähernden, nicht aber zu quantitativen Trennungen benutzt werden kann. Sollen solche erzielt werden, so bleibt nichts übrig, als der Weg der chemischen Umwandlung, durch welche einer der Stoffe in den festen oder den nichtflüchtigen Zustand übergeführt wird. Der gleiche Weg ist für die Trennung der Gemenge von constantem Siedepunkt (S. 36) zu beschreiten.

4. Scheiden durch Lösung.

Homogene Gemische verschiedenartiger Stoffe nennt man Lösungen. Für unsere Zwecke kommen nur die *flüssigen* Lösungen in Betracht, welche entstehen, wenn man Stoffe beliebigen Aggregatzustandes mit geeigneten Flüssigkeiten zusammenbringt. Nach dem Aggregatzustande der zu lösenden Stoffe kann man die drei Fälle der Lösungen von Gasen, von Flüssigkeiten und von festen Körpern in Flüssigkeiten unterscheiden. Das Verfahren bei den Trennungen durch Lösung besteht allgemein darin, dass man ein Lösungsmittel ausfindig macht, welches den einen von den beiden zu trennenden Stoffen leicht und reichlich, den anderen praktisch gesprochen garnicht löst. Die letzte Bedingung ist in aller Strenge nicht erfüllbar, doch giebt es zahllose Fälle von genügender Annäherung. Durch Anwendung eines solchen Lösungsmittels werden die beiden Stoffe in mechanisch trennbare Gebiete gebracht; bei Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten ist dazu nothwendig, dass sie nicht mischbar sind.

5. Gaslösungen.

Das Gesetz, nach welchem Gase sich in Flüssigkeiten lösen, lautet dahin, dass beim Gleichgewicht die Concentration des Gases zu der Concentration der Lösung in einem constanten Verhältnisse steht. Unter Concentration

ist wie immer die Menge in der Volumeinheit verstanden. Da die Concentration eines Gases dem Drucke proportional ist, so ist es auch die gelöste Menge. Das Verhältniss hängt von der Natur der Stoffe und der Temperatur ab. In Wasser, Alcohol und ähnlichen Flüssigkeiten sind alle Gase löslich, jedoch die meisten in ziemlich geringem Grade. Um eine im Gleichgewicht befindliche oder *gesättigte* Lösung herzustellen, ist es nöthig, Gas und Flüssigkeit in einer möglichst grossen Oberfläche in Berührung zu bringen, und die Vertheilung des gelösten Stoffes möglichst durch Bewegen zu beschleunigen. Durchleiten des Gases in kleinen Bläschen, kräftiges Durcheinanderschütteln und ähnliche mechanische Hilfsmittel werden hier wesentlich.

In den meisten Fällen handelt es sich für uns nicht sowohl um Herstellung einer gesättigten Lösung, sondern um eine möglichst vollständige Absorption. Dieser setzt sich die Schwierigkeit entgegen, dass in unserem Falle eines Gasgemenges sich die Concentration (oder der Partialdruck) des zu absorbirenden Gases um so mehr verringert, je weiter die Trennung durch Lösung vorgeschritten ist. Man muss daher bedacht sein, das Prinzip des *Gegenstromes* anzuwenden, indem das Gasgemenge und die lösende Flüssigkeit sich in entgegengesetzter Richtung bewegen. Dadurch wird bewirkt, dass einerseits die fast gesättigte Flüssigkeit mit frischem Gasgemenge, andererseits frische Flüssigkeit mit dem an dem absorbirbaren Antheil fast erschöpften Gasgemenge in Berührung kommt; ersteres sichert eine möglichst vollständige Sättigung und daher einen möglichst geringen Verbrauch an Lösungsmittel, letzteres sichert eine möglichst vollständige Absorption der letzten Antheile.

Für quantitative Zwecke ist die blosse Absorption der Gase in Flüssigkeiten nur selten verwendbar, weil die Absorptionscoefficienten der meisten Gase zu klein und einander zu nahe sind, als dass der Zweck erreicht werden könnte. Nur gewisse Gase, wie die Halogenwasserstoffsäuren,

lassen sich von Gasen wie Wasserstoff, Stickstoff, Luft u. dergl. auf diese Weise vollständig genug trennen. In den meisten Fällen muss man gleichzeitig zu dem Mittel chemischer Umwandlung greifen, und auch in dem vorher erwähnten Falle der Halogenwasserstoffsäuren ist Grund zur Annahme vorhanden, dass chemische Vorgänge bei ihrer Auflösung in Wasser eintreten.

Bei der Trennung von Gasen durch Absorption ist darauf zu achten, dass das nicht absorbirte Gas von dem Lösungsmittel eine dem Dampfdruck entsprechende Menge mitführt, die man gegebenenfalls in Rechnung zu bringen, oder durch passende Mittel zurückzuhalten hat.

6. *Trocknen von Gasen.*

Ein besonders häufiger Fall der Gastrennung ist das *Trocknen* der Gase, d. h. die Abscheidung vorhandenen Wasserdampfes. Es werden in diesem Falle neben flüssigen Lösungsmitteln wie Schwefelsäure auch feste Absorptionsmittel, wie Chlorcalcium, Aetzkali, Phosphorpentoxyd angewendet. Für den Erfolg kommen dieselben Gesichtspunkte in Betracht, wie sie oben erwähnt worden sind. So ist es beispielsweise sehr viel wirksamer, statt das Gas in Blasen durch Schwefelsäure treten zu lassen, diese auf porösem Material, wie Bimstein, auszubreiten, um so die wirksame grosse Oberfläche herzustellen. Auch in diesem Falle sind die meisten der stattfindenden Vorgänge chemischer Natur. Keine Trocknung ist absolut, und die verschiedenen Trockenmittel unterscheiden sich durch den Betrag des übrig bleibenden Dampfes. Hierauf ist besonders Rücksicht zu nehmen, wenn Analysen in einem Gasstrome ausgeführt werden.

7. *Zwei Flüssigkeiten. Theorie des Ausschüttelns.*

Wenn zwei nicht mischbare Lösungsmittel gleichzeitig mit einem Stoff in Berührung sind, welcher in beiden löslich ist, so vertheilt dieser sich so, dass die Concentrationen,

die er in beiden Lösungsmitteln annimmt, in einem constanten Verhältniss stehen. Dieser Satz ist von Berthelot und Jungfleisch gefunden und experimentell mehrfach bestätigt worden. Er erleidet unter bestimmten Umständen scheinbare Ausnahmen, die später ihre Aufklärung finden werden. Um die allgemeinen Verhältnisse des Ausschüttelungsvorganges zu übersehen, genügt der oben ausgesprochene einfache Satz.

Ist also die Menge x_0 des gelösten Stoffes in der Menge l des ersten Lösungsmittels enthalten, und wird diese Lösung mit der Menge m des zweiten Lösungsmittels geschüttelt, so bleibt die Menge x_1 im ersten zurück und $x_0 - x_1$ geht in das zweite Lösungsmittel über. Die Menge x_1 ist durch die Gleichung bestimmt

$$\frac{x_1}{l} = k\frac{x_0 - x_1}{m}, \text{ oder } x_1 = x_0 \frac{kl}{m+kl}$$

indem $\frac{x_1}{l}$ und $\frac{x_0 - x_1}{m}$ die beiden Concentrationen sind, und k die constante Verhältnisszahl derselben, oder Theilungscoefficienten darstellt.

Eine zweite Ausschüttelung mit der gleichen Menge m des zweiten Lösungsmittels ergiebt

$$\frac{x_2}{l} = k\frac{x_1 - x_2}{m}$$

oder nach Substitution von x_1 aus der ersten Gleichung

$$x_2 = x_0 \left(\frac{kl}{m+kl}\right)^2$$

und für die n-te Ausschüttelung

$$x_n = x_0 \left(\frac{kl}{m+kl}\right)^n.$$

Es ist wieder dieselbe Form der Gleichung, welche wir für die Theorie des Auswaschens gefunden haben, und es ist auch derselbe Schluss zu ziehen, dass man bei gegebener Menge des zweiten Lösungsmittels eine vollständigere Abscheidung erzielt, wenn man mit vielen kleinen Portionen

ausschüttelt, als wenn man wenige grosse Antheile anwendet. Im übrigen hängt der Erfolg von dem Werthe des Theilungscoefficienten k ab; je kleiner dieser, d. h. das Verhältniss der Concentration im ersten zu der im zweiten Lösungsmittel ist, um so schneller kommt man vorwärts. Ein absolut vollständiges Ausschütteln ist ebensowenig möglich, wie ein absolut vollständiges Auswaschen.

8. Lösungen fester Körper.

Für feste Körper lautet das Löslichkeitsgesetz dahin, dass Gleichgewicht oder Sättigung bei einer bestimmten Concentration der Lösung eintritt; der Werth dieser Concentration hängt von der Natur der Stoffe und von der Temperatur ab, und zwar nimmt mit steigender Temperatur die Concentration häufig zu, in einzelnen Fällen auch ab.

Der Werth dieser Sättigungsconcentration hängt ganz und gar von der Beschaffenheit des festen Körpers ab, welcher mit der Lösung in Berührung steht, und ändert sich mit dieser. Insbesondere kommt den verschiedenen polymorphen und allotropen Formen, den verschiedenen Hydraten u. s. w. eines und desselben Stoffes je eine bestimmte und verschiedene Löslichkeit zu. Demgemäss ist z. B. der Ausdruck „die Löslichkeit des Schwefels“ ganz unbestimmt, auch wenn man die Temperatur und das Lösungsmittel angiebt; es gehört noch die Angabe der Modification des Schwefels dazu, welche gemeint ist.

Es ist schon erwähnt worden, dass amorphe Stoffe meist keine bestimmte Löslichkeit haben, wenigstens insofern sie colloide Lösungen bilden. Sie sind aber stets weit löslicher, als die entsprechenden krystallinischen Verbindungen. Die meisten krystallinischen Niederschläge scheinen zunächst amorph zu fallen, um dann mehr oder weniger schnell krystallinisch zu werden, wie man dies besonders deutlich beim Calciumcarbonat beobachten kann.

Wegen der grösseren Löslichkeit der amorphen Modificationen muss man, wenn es sich um Trennungen handelt, stets den krystallinischen Zustand abwarten. Die Mittel, sein Eintreten zu beschleunigen, sind schon S. 22 erörtert worden.

Die Trennung zweier fester Körper durch ein Lösungsmittel, in welchem nur der eine löslich ist, unterliegt im Wesentlichen den gleichen Gesetzen, welche S. 8 für das Auswaschen dargelegt worden sind. Die Behandlung mit dem Lösungsmittel wird zweckmässig nicht auf dem Filter, sondern in einem Gefäss vorgenommen; man giesst die entstandene Lösung durch ein Filter ab und behandelt den Rückstand im Gefäss von neuem mit dem Lösungsmittel, bis man sicher sein kann, dass alles Lösliche in Lösung gegangen ist, worauf man den Rückstand auf das Filter bringt und auswäscht. Die Ursache dieser Vorschrift liegt darin, dass es auf dem Filter nicht leicht ist, alle Theile der Substanz genügend mit dem Lösungsmittel in Berührung zu bringen.

Da die Geschwindigkeit der Auflösung der Grösse der Berührungsfläche proportional ist, so ist es unter allen Umständen rathsam, das feste Gemenge, wenn es nicht von vornherein im Zustande feinster Vertheilung vorliegt, möglichst sorgfältig zu pulvern. Dies gilt namentlich für etwas schwerlösliche Körper. Auch empfiehlt sich die Anwendung höherer Temperatur.

Soll die Trennung mit Hülfe einer möglichst kleinen Menge Lösungsmittel bewerkstelligt werden, so kann man, wenn der gelöste Körper nichtflüchtig ist, das Lösungsmittel vom Auszug abdestilliren und zur Wiederholung des Ausziehens verwenden. Diese Operationen vollziehen sich selbstthätig in dem *Extractionsapparat*, welcher aus einem Destillirkolben mit Rückflusskühler besteht; zwischen beiden ist das Filter mit der auszuziehenden Substanz angebracht, so dass die zurückfliessende Flüssigkeit diese durchspült

und auswäscht. Die Constructionen, um diesen Zweck zu erreichen, sind ziemlich mannigfaltig; am zweckmässigsten wirken solche Formen, bei denen durch einen selbstthätig angehenden Heber das die Substanz umspülende Lösungsmittel von Zeit zu Zeit sich in den Destillirkolben entleert.

9. Mehrere lösliche Stoffe.

Im allgemeinen muss jeder Stoff als löslich betrachtet werden, und eine Trennung durch ein Lösungsmittel ist stets unvollkommen insofern, als von dem „unlöslichen" Stoff ein kleiner Antheil gelöst wird; ist dieser zu vernachlässigen, so betrachtet man den fraglichen Stoff als unlöslich. In Fällen, wo diese Löslichkeit noch in Betracht kommt, ist es wichtig, die Gesetze der gleichzeitigen Löslichkeit mehrerer Stoffe zu kennen. Für wenig lösliche Körper, die beim Auflösen keine Aenderung erfahren, lautet das Gesetz einfach dahin, dass sich die Stoffe unabhängig von einander auflösen, bis für jeden einzelnen die Concentration der Sättigung erreicht ist. Es ist dasselbe Gesetz, welches für die gleichzeitige Lösung mehrerer Gase in einer Flüssigkeit, sowie für den gemeinsamen Dampfdruck nicht mischbarer Flüssigkeiten gültig ist.

In dieser einfachen Gestalt findet das Gesetz von der unabhängigen Löslichkeit indessen nur selten Anwendung. In Fällen, wo es sich um Salze, oder allgemein Elektrolyte handelt, findet eine gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit statt, wenn die verschiedenen Stoffe ein gemeinsames Ion enthalten. Die hier auftretenden Beziehungen werden an späterer Stelle behandelt werden.





Viertes Kapitel.

Die chemische Scheidung.

§ 1. Die Theorie der Lösungen.

1. Vorbemerkung.

WENN die beabsichtigte Trennung weder unmittelbar, noch durch physikalische Hilfsmittel bewerkstelligt werden kann, so tritt der allgemeinste Fall ein, dass durch Umwandlung des zu scheidenden Stoffes in eine andere chemische Verbindung der Zustand hergestellt wird, welcher eine mechanische Trennung gestattet. Auch in diesem Fall wird man, wie im vorigen, auf den Zustand fest-flüssig einerseits, fest-gasförmig oder flüssig-gasförmig andererseits hinarbeiten.

Um die hier stattfindenden Vorgänge, die grösstentheils in Lösungen erfolgen, vollständig zu übersehen, ist eine Erörterung über die Theorie der Lösungen und den Zustand gelöster Stoffe vorauszuschicken. Infolge der neueren Entwicklung dieses Gebietes ist die Theorie der analytischen Reaktionen in ein ganz neues Stadium getreten, ja in wissenschaftlicher Gestalt überhaupt erst möglich geworden; der Fortschritt der analytischen Chemie liegt wesentlich in diesem Punkte.

2. *Zustand gelöster Stoffe.*

Die vielfach von älteren Forschern ausgesprochene Ansicht, dass in verdünnten Lösungen die Stoffe einen Zustand annehmen, der mit dem Gaszustande Aehnlichkeit hat, ist durch die bahnbrechenden Arbeiten von van't Hoff zu einer wissenschaftlich streng durchgeführten Theorie geworden. In den früheren Darlegungen ist wiederholt auf die Uebereinstimmung der erfahrungsmässigen Gesetze hingewiesen worden, welche für gelöste Stoffe einerseits, für gasförmige andererseits in Bezug auf ihre Lösungs- und Sättigungsverhältnisse gefunden worden sind; diese Uebereinstimmung geht so weit, dass die Materie in beiden Zuständen dem gleichen Gesetz mit denselben Constanten gehorcht, nur dass an Stelle des gewöhnlichen Gasdruckes für gelöste Stoffe der *osmotische Druck* einzutreten hat, d. h. der Druck, welcher an einer Grenzfläche entsteht, die eine Lösung von dem reinen Lösungsmittel trennt, wenn sich an dieser Grenzfläche eine Wand befindet, welche nur dem Lösungsmittel, nicht aber dem gelösten Stoffe den Durchgang verstattet[1].

Ebenso, wie Bestimmungen der Dichte verdampfter Stoffe bei bestimmten Drucken und Temperaturen Aufschlüsse über deren Zustand gegeben haben, ist man durch die Untersuchung von Lösungen zu dem Resultate gelangt, dass eine grosse Anzahl von Stoffen in wässeriger Lösung nicht der ihnen gewöhnlich zuertheilten Formel entsprechen können; vielmehr müssen sie ein kleineres Molekulargewicht haben, als es die kleinstmögliche Formel ergiebt. Die Deutung dieses Ergebnisses machte anfangs grosse Schwierigkeiten, die erst durch Arrhenius mittelst seiner *Theorie der elektrolytischen Dissociation* gehoben wurden.

---

[1] Genaueres hierüber siehe in des Verfassers Grundriss der a' meinen Chemie, S. 129 u. ff. oder in des Verfassers Lehrbuch der Chemie, Bd. I, (2. Aufl.) S. 651 u. ff.

Arrhenius erkannte nämlich, dass die erwähnten Abweichungen nur bei solchen Stoffen auftreten, welche sich als *elektrolytische Leiter* verhalten, und konnte gleichzeitig die Verhältnisse der elektrolytischen Leitfähigkeit und die Abweichungen der fraglichen Lösungen von den einfachen Gesetzen durch die Annahme erklären, *dass die salzartigen Stoffe nicht als solche in wässeriger Lösung existiren, sondern mehr oder weniger vollständig in ihre Bestandtheile oder Ionen gespalten sind.*

Auf die zahlreichen Bestätigungen und Rechtfertigungen, welche im Laufe der Zeit für diese Auffassungsweise beigebracht worden sind, kann hier nicht eingegangen werden; sie soll hier als erwiesen gelten, und für ihre Zweckmässigkeit wird sich im Laufe der folgenden Betrachtungen eine grosse Anzahl neuer Belege ergeben.

3. *Die Ionen.*

Dass die Salze binär gegliederte Stoffe sind, hat sich der Beobachtung schon frühzeitig aufgedrängt. Berzelius hielt Säure und Basis, oder vielmehr Säureanhydrid und Metalloxyd für die beiden Bestandtheile; er wurde durch diese Annahme in die Schwierigkeit versetzt, die Haloïdsalze als von den Sauerstoffsalzen verschieden constituirt aufzufassen, während doch nichts im Verhalten der beiden Körperklassen eine solche Unterscheidung erforderlich macht oder nur rechtfertigt. Durch Liebig und eine Anzahl späterer Forscher wurde erkannt, dass man als die wahren Bestandtheile der Salze das Metall einerseits, das Halogen oder den Säurerest (Salz minus Metall) andererseits aufzufassen hat; für diese Bestandtheile hat Faraday den Namen *Ionen* eingeführt, und man unterscheidet die positiven oder Kationen (Metalle und metallähnlichen Complexe, wie NH^4) von den negativen Ionen oder Anionen (Halogene und Säurereste wie NO_3, SO_4 u. s. w.).

In wässerigen Lösungen der Elektrolyte sind im

Allgemeinen die Ionen zum Theil verbunden, zum Theil bestehen sie unverbunden neben einander. Bei den Neutralsalzen ist der unverbundene Theil bei weitem der grössere, und zwar wird er um so beträchtlicher, je verdünnter die Lösung ist. Infolge dessen sind die Eigenschaften verdünnter Salzlösungen nicht sowohl durch die Eigenschaften des gelösten Salzes als solchen oder der Verbindung der Ionen bedingt, sondern vielmehr durch die Eigenschaften seiner freien Ionen. Durch diesen Satz erlangt die analytische Chemie der salzartigen Stoffe alsbald eine ungeheure Vereinfachung: es sind nicht die analytischen Eigenschaften sämmtlicher Salze, sondern nur die ihrer Ionen festzustellen. Nimmt man an, dass je 50 Anionen und Kationen gegeben sind, so würden diese mit einander 2500 Salze bilden können, und es müsste, falls die Salze individuelle Reaktionen besässen, das Verhalten von 2500 Stoffen einzeln ermittelt werden. Da aber die Eigenschaften der gelösten Salze einfach die Summe der Eigenschaften ihrer Ionen sind, so folgt, dass die Kenntniss von $50 + 50 = 100$ Fällen genügt, um sämmtliche 2500 möglichen Fälle zu beherrschen. Thatsächlich hat die analytische Chemie von dieser Vereinfachung längst Gebrauch gemacht; man weiss beispielsweise längst, dass die Reaktionen der Kupfersalze in Bezug auf Kupfer die gleichen sind, ob man das Sulfat, Nitrat, oder sonst ein beliebiges Kupfersalz untersucht; die wissenschaftliche Formulirung dieses Verhältnisses und seiner Ursache ist aber der Dissociationstheorie vorbehalten geblieben.

Erklärt auf diese Weise die Dissociationstheorie die grosse Einfachheit des analytischen Schemas, so erklärt sie auch andererseits die Verwicklungen, welche erfahrungsmässig in einzelnen Fällen auftreten. Während die zahlreichen Metallchloride sämmtlich die Reaktion des Chlors mit Silber geben, lässt diese sich mit anderen Chlorverbindungen, wie Kaliumchlorat, den Salzen der Chloressig-

säuren, Chloroform u. s. w. nicht erhalten. Den letzten Fall können wir alsbald erledigen: Chloroform ist kein Salz und kann deshalb keine Ionenreaktionen zeigen. Dass die genannten Salze aber keine Reaktion auf Chlor zeigen, obwohl sie Salze sind und Chlor enthalten, liegt daran, *dass sie keine Chlorionen enthalten.* Die Ionen des Kaliumchlorats sind K und ClO^3; man erhält mit dem Salze die Reaktionen des Kaliumions und die des Ions ClO^3, und andere Reaktionen sind nicht zu erwarten. Jedesmal also, wo ein Stoff Bestandtheil eines zusammengesetzteren Ions ist, verliert er seine gewöhnlichen Reaktionen, und es treten neue Reaktionen auf, welche dem vorhandenen zusammengesetzten Ion angehören.

Die Frage, wie der Ionenzustand zu erkennen und das Mass der Dissociation zu ermitteln sei, kann hier nicht eingehend erörtert werden. Nur soviel sei erwähnt, dass Dissociation und elektrolytische Leitung einander parallel gehen, und dass aus dem Betrag der letzteren unter bestimmten Voraussetzungen auf die erstere geschlossen werden kann. Ausser diesem Hilfsmittel giebt es noch zahlreiche andere; die Anwendung derselben hat zu gleichen Ergebnissen geführt, wie die der elektrischen Leitfähigkeit.

Die weitere Frage, welches die Ionen einer gegebenen salzartigen Verbindung seien, ist nicht immer ganz einfach zu beantworten. So hat man lange Zeit das Kaliumplatinchlorid für eine Chlorverbindung wie andere Metallchloride gehalten, während wir gegenwärtig wissen, dass seine Ionen 2K und $PtCl_6$ sind, dass es also das Kaliumsalz der Platinchlorwasserstoffsäure ist. Demgemäss giebt es auch mit Silbernitrat kein Chlorsilber, sondern einen ledergelben Niederschlag von Silberplatinchlorid, Ag_2PtCl_6. Meist lässt sich die Frage auf chemischem Wege entscheiden, indem man beachtet, welches die Complexe sind, die sich mit den Ionen anderer Salze austauschen. Eine unabhängige Prüfung ergiebt sich bei der Elektrolyse der Salze, indem

die Kationen sich im Sinne des positiven Stromes bewegen, die Anionen im Sinne des negativen. So fand in der That Hittorf, dass bei der Elektrolyse des Natriumplatinchlorids sich das Platin gleichzeitig mit dem Chlor zur Anode begab, während das Kalium zur Kathode ging.

Der Parallelismus der elektrischen Leitfähigkeit und der chemischen Reaktionsfähigkeit ist eines der wichtigsten Hilfsmittel zur Beurtheilung des Ionenzustandes. Beide Eigenschaften gehen durchaus parallel, so dass Hittorf die Definition ausgesprochen hat: *Elektrolyte sind Salze*, d. h. binäre Verbindungen, welche ihre Bestandtheile augenblicklich auszutauschen fähig sind. Da für die Zwecke der chemischen Analyse möglichst schnell verlaufende Vorgänge in erster Linie wichtig sind, so sind die hier verwendeten Reaktionen so gut wie ausschliesslich Ionenreaktionen.

4. Die Arten der Ionen.

Gemäss der Thatsache, dass die Salze *binär* gegliederte Stoffe sind, zerfallen die Ionen zunächst in zwei Classen, welche nach Faradays Vorgange die Namen *Kationen* und *Anionen* erhalten sollen. Erstere bewegen sich bei der Leitung der Elektricität durch *Elektrolyte*, d. h. Ionen enthaltende Stoffe, im Sinne des positiven Stromes, und wir nehmen daher an, dass sie mit positiven Elektricitätsmengen verbunden sind, die gemäss dem Faradayschen Gesetz für äquivalente Mengen verschiedener Ionen gleich gross sind. Die Anionen bewegen sich im entgegengesetzten Sinne, sind daher mit einer negativen Elektricitätsmenge verbunden, deren Betrag wiederum für äquivalente Mengen verschiedener Anionen gleich ist. Man bezeichnet ferner mit dem Wort äquivalent solche Mengen entgegengesetzter Ionen, welche sich zu einer neutralen Verbindung vereinigen; auch solche enthalten numerisch gleiche Elektricitätsmengen, aber von entgegengesetztem Zeichen. Denn in jeder elektrisch neutralen

Flüssigkeit muss die Summe aller positiven Elektricitätsmengen der Summe aller negativen gleich sein.

Da sich die Ionen in Lösungen wie selbständige Stoffe verhalten, so hat man auch für sie Molekulargewichtsbestimmungen ausführen können. Daraus hat sich ergeben, dass man ein- und mehrwerthige Ionen unterscheiden muss, in Uebereinstimmung mit dem, was gemäss den Molekulargewichtsbestimmungen an nicht dissociirten Verbindungen zu fordern war. Die Ionen beispielsweise des Kaliumsulfats $K_2 SO_4$ sind 2 K und SO_4; nach dem eben Auseinandergesetzten muss eine elektrisch und chemisch neutrale Lösung dieses Salzes an dem Ion SO_4 eine gleiche Elektricitätsmenge enthalten, wie an den beiden Ionen K, d. h. das Ion SO_4 ist mit einer doppelt so grossen negativen Elektricitätsmenge behaftet, als das Ion K positive besitzt. Ebenso ergiebt sich aus der Formel $Ba Cl_2$, dass das Ion Ba gegenüber dem Chlor zweiwerthig sein muss. Die wichtigsten Ionen sind folgende:

A. Kationen.

a. Einwerthige: H, (in den Säuren) K, Na, Li, Cs, Rb, Tl, Ag, NH_4, NH_3R bis NR_4 (wo R ein organisches Radical ist), Cu (in den Cuproverbindungen), Hg (in den Mercuroverbindungen) u. s. w.

b. Zweiwerthige: Ca, Cr, Ba, Mg, Fe (in den Ferrosalzen), Cu (in den Cuprisalzen), Pb, Hg (in den Mercurisalzen), Co, Ni, Zn, Cd, u. s. w.

c. Dreiwerthige: Al, Bi, Sb, Fe in den Ferrisalzen und die meisten seltenen Erdmetalle.

d. Vierwerthige: Sn (zweifelhaft), Zr.

e. Fünfwerthige: Nicht mit Sicherheit bekannt.

B. Anionen.

a. Einwerthige: OH (in den Basen), Fl, Cl, Br, J, NO_3, ClO_3, ClO_4, BrO_3, MnO_4 (in den Permanganaten), sowie die Anionen aller anderen einbasischen Säuren, nämlich Säure minus ein Wasserstoff.

b. Zweiwerthige: S, Se, Te (?), SO_4, SeO_4, MnO_4 (in den Manganaten) und die Ionen aller anderen zweibasischen Säuren.

c. bis f. Drei- bis sechswerthige Anionen: Die Anionen der drei- bis sechsbasischen Säuren. Elementare Anionen, die mehr als zweiwerthig sind, sind nicht bekannt.

Wo es in der Folge nöthig oder nützlich sein wird, die Ionen als solche zu bezeichnen, werde ich die Formeln der Kationen mit einem Punkt, die der Anionen mit einem Strich versehen, $K^{\cdot}$ ist somit das Kaliumion, wie es z. B. in der wässerigen Lösung des Chlorkaliums vorhanden ist; das gleichzeitig anwesende Chlorion erhält die Bezeichnung Cl'. Mehrwerthige Ionen werden mit so vielen Punkten oder Strichen bezeichnet, als die Zahl ihrer Valenzen oder elektrischen Ladungen beträgt.

5. *Einige weitere Angaben.*

Zur Beurtheilung der analytischen Reaktionen sind einige annähernde Angaben über die Dissociationsgrade der wichtigsten Verbindungen nothwendig, die hier vorausgeschickt werden sollen.

Nichtelektrolyte sind die organischen Verbindungen mit Ausnahme der typischen Säuren, Basen und Salze, ferner die Lösungen aller Stoffe in Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether u. dergl. Lösungen in Alcohol bilden einen Uebergang zu den Elektrolyten, indem in ihnen Dissociation von Salzen wenn auch meist nur in sehr geringem Grade stattfindet. Als absolut undissociirt sind auch die anderen genannten Stoffe und Lösungen nicht anzusehen, wie es auch keine absoluten Nichtleiter giebt; die Grenze lässt sich hier wie in allen ähnlichen Fällen nur dort ziehen, wo für die vorhandenen Hilfsmittel das Gebiet des Mess- und Beobachtbaren aufhört.

Elektrolyte sind die Salze in wässeriger Lösung, wobei

unter dem Namen Salz hier und in der Folge auch Säuren und Basen einbegriffen sein sollen, indem Säuren Salze des Wasserstoffes, Basen solche des Hydroxyls sind. Lösungen von Salzen in Alcoholen sind gleichfalls, wenn auch in viel geringerem Grade, dissociirt; die Dissociation ist am grössten in Methylalcohol und nimmt für denselben Stoff mit steigendem Molekulargewicht des Alcohols ab.

Von den Salzen sind die Neutralsalze am stärksten dissociirt; wässrige Lösungen von mittlerer Concentration enthalten meist weit über die Hälfte des Salzes in Gestalt freier Ionen. Unter den verschiedenen Salzen sind Unterschiede in dem Sinne vorhanden, dass solche mit einwerthigen Ionen, wie K Cl, $Ag NO_3$, NH_4 Br, am meisten dissociirt sind; Salze mit mehrwerthigen Ionen sind zunehmend weniger dissociirt. Die Natur des Metalls und des Säurerestes hat im übrigen sehr wenig Einfluss auf den Dissociationsgrad des Salzes. Einige Ausnahmen muss man sich merken: die Halogenverbindungen des Quecksilbers sind sehr wenig dissociirt, ein wenig mehr die des Cadmiums, die des Zinks bilden den Uebergang zu den übrigen Salzen; dabei haben wieder die Jodverbindungen die kleinste, die Chlorverbindungen die grösste Dissociation.

Eine viel grössere Mannigfaltigkeit besteht bei den Säuren und Basen. Bei diesen entspricht der Dissociationsgrad dem, was man ziemlich unbestimmt die „Stärke“ genannt hat, indem die stärksten Säuren und Basen am vollständigsten dissociirt sind.

Starke Säuren, deren Dissociation von derselben Ordnung wie die der Neutralsalze ist, sind die Halogenwasserstoffsäuren (mit Ausnahme der Flusssäure, welche mässig dissociirt ist), ferner Salpeter-, Chlor-, Ueberchlorsäure, Schwefelsäure und die Polythionsäuren.

Mässig starke Säuren sind Phosphorsäure, schweflige Säure, Essigsäure, deren Dissociation unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht über 10 Prozent geht.

Schwache Säuren mit einer Dissociation unterhalb eines Procentes sind Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, Kieselsäure, Borsäure. Die letztgenannten sind kaum messbar dissociirt.

Starke Basen sind die Hydroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie des Thalliums, ferner die organischen quaternären Ammoniumverbindungen. Alle diese Stoffe sind annähernd so stark wie die Neutralsalze dissociirt.

Mässigstarke Basen sind Ammoniak und die Aminbasen der Fettreihe, ferner Silberoxyd und Magnesia.

Schwache Basen sind die Hydroxyde der zwei- und dreiwerthigen Metalle mit Ausnahme der oben genannten, die Aminbasen der aromatischen Reihe (wenn der Stickstoff mit dem aromatischen Kern verbunden ist), sowie die meisten Alkaloïde.

Genauere Angaben werden, wo erforderlich, später im speziellen Theile nachgetragen werden. Es ist sehr wichtig, sich die hier angegebenen grossen Gruppen gut einzuprägen, da die Beurtheilung der analytischen Reaktionen zum grossen Theil von den hier dargelegten Verhältnissen unmittelbar abhängig ist.

§ 2. Chemische Gleichgewichte.

6. *Das Gesetz der Massenwirkung.*

Für das chemische Gleichgewicht kommen zwei Fälle in Frage: das homogene und das heterogene Gleichgewicht. Homogenes Gleichgewicht findet in Räumen statt, die nirgend eine Unstetigkeitsfläche aufweisen, also in Gasen und homogenen Flüssigkeiten. Homogene feste Körper brauchten prinzipiell nicht ausgeschlossen zu werden, kommen aber praktisch nicht in Betracht.

Das Gesetz des homogenen Gleichgewichts kann folgendermassen ausgesprochen werden. Sei eine umkehrbare

chemische Reaktion gegeben, die der allgemeinen chemischen Gleichung

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \ldots \rightleftarrows n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 \ldots$$

entspricht, wo das Zeichen $\rightleftarrows$ andeuten soll, dass der Vorgang ebensowohl der von links nach rechts, wie der von rechts nach links gelesenen Formel gemäss erfolgen kann, und bezeichnet man mit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \ldots$ und $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \ldots$ die Concentration der Stoffe $A_1, A_2, A_3 \ldots$ und $B_1, B_2, B_3, \ldots$, während $m_1\ m_2\ m_3 \ldots$ und n_1, n_2, n_3 die Zahl der an der Reaktion betheiligen Molekeln darstellt, so gilt folgende Gleichung

$$\alpha_1^{m_1} \alpha_2^{m_2} \alpha_3^{m_3} \ldots = k\ \beta_1^{n_1} \beta_2^{n_2} \beta_3^{n_3} \ldots$$

wo k ein Coefficient ist, welcher von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängt.

Dies Gesetz ist sehr allgemein. Wird als Concentration die Menge des einzelnen Stoffes, dividirt durch das Gesamtvolum, genommen, so muss man es als ein Grenzgesetz ansehen, das nur für verdünnte Lösungen giltig ist. Durch passende Definition der Concentration könnte man es allgemein gültig machen, doch ist für concentrirte Lösungen eine solche Definition noch nicht bekannt. Für unsere Zwecke ist die angegebene einfache Definition vollkommen ausreichend.

Als Stoffe, die an der Reaktion betheiligt sind, kommen alle in Betracht, die eine Umsetzung erfahren und ihre Concentration ändern. Es giebt einzelne Fälle, wo zwar die erste dieser beiden Bedingungen erfüllt ist, nicht aber die zweite. Dies tritt insbesondere ein, wenn der Vorgang in einer Lösung erfolgt und das Lösungsmittel sich an ihm betheiligt. In solch einem Falle bleibt der betreffende Factor α_m oder β_n constant und kann mit dem Coefficienten k vereinigt werden.

Wenn sich Ionen an der Reaktion betheiligen, *so sind sie als selbständige Stoffe zu behandeln.* Man darf also in

den Gleichungen die elektrolytisch dissociirten Stoffe nicht nach ihren gewöhnlichen Formeln schreiben, sondern muss ihren Dissociationszustand ausdrücken. Chlorkalium in sehr verdünnter Lösung, wo dieses Salz vollständig dissociirt ist, könnte daher in einer solchen Gleichung nicht als KCl auftreten, sondern müsste $K^{\cdot} + Cl'$ geschrieben werden. (Der an den Buchstaben angebrachte Punkt und Strich soll den Ionenzustand andeuten, und zwar gilt ersterer für Kationen, letzterer für Anionen.) In den später zu erörternden Fällen werden Beispiele für diese Art der Formulierung gegeben werden.

Das oben in mathematischer Gestalt aufgestellte Gesetz ist nichts als die allgemeinste Form des vor mehr als hundert Jahren zuerst von Wenzel aufgestellten Gesetzes der Massenwirkung, wonach die chemische Wirkung jedes Stoffes proportional seiner wirksamen Masse oder seiner Concentration ist. Man darf gegenwärtig dies Gesetz als ein allgemeingültiges ansehen, nachdem es insbesondere in den letzten Jahren eine auserordentlich mannigfaltige und vielseitige Bestätigung erfahren hat. Einige Ausnahmen, welche früher vorhanden zu sein schienen, haben sich durch die Dissociationstheorie und die aus ihr fliessende Forderung, die Ionen als selbständige chemische Individuen zu behandeln, vollständig beseitigen lassen, so dass auch in dieser Beziehung die Theorie der elektrolytischen Dissociation eine wesentliche Lücke in dem Gebäude der theoretischen Chemie zu schliessen ermöglicht hat.

Die einzige Beschränkung, welcher die Ionen bezüglich ihrer Freiheit unterliegen, liegt darin, dass positive und negative Ionen stets und überall in äquivalenter Menge vorhanden sein müssen. Eines besonderen Ausdruckes bedarf diese Beschränkung in den Formeln nicht; sie giebt nur eine Bedingungsgleichung zwischen den Concentrationen der verschiedenen Ionen, die man gewöhnlich von vornherein in den Coefficienten der Concentrationen zum Ausdruck bringen kann.

7. *Anwendungen.*

Eine der wichtigsten Anwendungen, welche die Theorie des homogenen Gleichgewichts erfahren hat, ist die auf den Zustand gelöster Elektrolyte. In derartigen Lösungen besteht zwischen den Ionen des Elektrolyts und dem nicht dissociirten Theil ein Gleichgewichtszustand, welcher durch die angegebene Formel geregelt wird; durch die unabhängige Messung dieses Zustandes hat man die Richtigkeit der Formel in weitestem Umfange prüfen und bestätigen können.

Haben wir, um den einfachsten Fall zu nehmen, einen binären Elektrolyt C, welcher in die Ionen A· und B′ zerfallen kann, und sind in einer Lösung die Concentrationen dieser drei Antheile c, a und b, so gilt die einfache Formel

$$a . b = k c$$

Nun bilden sich beide Ionen in dem angenommenen einfachsten Falle in äquivalenten Mengen, wodurch $a = b$ wird. Setzen wir ferner die Gesammtmenge des Elektrolyts gleich Eins, und die dissociirte Menge gleich α, so ist $a = b = \frac{\alpha}{v}$ und $c = \frac{1 - \alpha}{v}$ zu setzen, wo v das Volum der Lösung ist, in welcher die Menge Eins (ein Molekulargewicht in Grammen) des Elektrolyts enthalten ist. Führen wir die Substitution aus, so erhalten wir die Formel

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)} = k v$$

welche den Zersetzungszustand eines Elektrolyts in seiner Abhängigkeit von der Verdünnung v darstellt.

Wir entnehmen der Formel, dass α um so grösser werden muss, je grösser die Verdünnung v wird; bei unendlich grosser Verdünnung muss $1 - \alpha = 0$, also $\alpha = 1$ werden, d. h. der Elektrolyt ist vollständig dissociirt. Umgekehrt geht α auf sehr kleine Werthe, wenn v sich der Null nähert, d. h. bei maximaler Concentration wird die Dissociation ein Minimum. Im Uebrigen hängt der Dissociationszu-

stand bei gegebener Verdünnung v vom Werthe der Constanten k ab. Dieser ist für Neutralsalze sehr gross und nur wenig verschieden, für Säuren dagegen ausserordentlich verschieden, gross für starke Säuren und klein für schwache.

Die Unterschiede im Dissociationsgrade der verschiedenen Säuren verschwinden um so mehr, je verdünnter ihre Lösungen sind, wie schon daraus hervorgeht, dass unendlich verdünnte Lösungen verschiedener Säuren gleich stark, weil alle vollständig dissociirt sind. Gleiches gilt für die Basen, welche gleichfalls sehr erhebliche Unterschiede der Constanten k aufweisen.

8. *Mehrfache Dissociation.*

Die Ionen der Salze dürfen ihrerseits keineswegs als unbedingt beständige Verbindungen betrachtet werden, vielmehr können uach sie auf die mannigfaltigste Weise Hydrolyse, gewöhnliche, oder elektrolytische Dissociation erfahren. So sind die Metall-Ammoniakionen z. B. meist mehr oder weniger in Metallionen und freies Ammoniak dissociirt, das complexe Ion des Kaliumsilbercyanids $Ag(CN)_2$ ist elektrolytisch in $Ag^{\cdot}$ und $2\ CN'$ dissociirt, u. s. w. Die Gesetze, denen diese Dissociationen unterliegen, sind genau dieselben, welche für die früher betrachteten Arten des chemischen Gleichgewichts Geltung haben, und bedürfen daher keiner besonderen Auseinandersetzung. Nur darf man nie vergessen, auf die Möglichkeit derartiger Vorgänge Acht zu haben, wenn man das häufig verwickelte Spiel der analytischen Gleichgewichtszustände vollständig verstehen will.

9. *Stufenweise Dissociation.*

Bei der Dissociation solcher Elektrolyte, welche nicht aus gleichwerthigen Ionen bestehen, z. B. der zweibasischen Säuren H_2A, könnte man geneigt sein, einen Vorgang nach dem Schema

$$H_2A \rightleftarrows 2\ H^{\cdot} + A''$$

anzunehmen, woraus eine Gleichgewichtsgleichung von der Gestalt

$$a\,b^2 = k\,c$$

folgen würde. Die Erfahrung lehrt, dass dies nicht der Fall ist. Vielmehr dissociiren sich die zweibasischen Säuren nach dem Schema

$$H_2A \rightleftarrows H^{\cdot} + HA'$$

und das entstandene einwerthige Ion erfährt seinerseits eine Dissociation nach dem Schema

$$HA' \rightleftarrows H^{\cdot} + A''$$

und zwar ist die Dissociationsconstante dieses zweiten Vorganges stets sehr viel kleiner als die des ersten.

Daraus geht hervor, dass die verschiedenen Wasserstoffatome mehrbasischer Säuren eine verschiedene Beschaffenheit in Bezug auf die „Stärke“ der Säure haben; stets wird das erste Wasserstoffatom das einer stärkeren Säure sein als das zweite, und die weiteren werden folgenweise dem vorangehenden nachstehen.

10. Mehrere Elektrolyte.

Ueber die Wechselwirkung mehrerer Elektrolyte, welche gleichzeitig in einer Lösung zugegen sind, giebt dieselbe Gleichgewichtsgleichung nicht minder Auskunft; einige wichtige Fälle sollen nachstehend behandelt werden.

Zwei Neutralsalze üben meist keine Wirkung auf einander aus. Denn da sowohl sie, wie die möglicherweise durch Wechselaustausch aus ihnen entstehenden neuen Salze alle stark dissociirt sind, so bleiben die Ionen wesentlich in dem Zustande, in dem sie waren. So enthält eine Lösung von Chlorkalium wesentlich die Ionen $K^{\cdot}$ und Cl', eine Lösung von Natriumnitrat die Ionen $Na^{\cdot}$ und NO_3', und dieser Zustand ändert sich nicht, wenn man beide Lösungen zusammengiesst. Auch ist diese Lösung nothwendig identisch mit der aus entsprechenden Mengen Chlornatrium und Kalium-

nitrat gebildeten Lösung, denn diese enthält dieselben Ionen in demselben freien Zustande wie die erste.

Eine Wirkung tritt dagegen ein, wenn aus den vorhandenen Ionen sich ein Stoff (oder mehrere) bilden kann, welcher unter den vorhandenen Umständen wenig oder (praktisch) gar nicht dissociirt ist. Alsdann hat die zugehörige Constante k einen kleinen Werth; in der Gleichung

$$a\,b = k\,c$$

müssen deshalb a und b, die Concentrationen der Ionen auch stark vermindern, während c, die Concentration des nichtdissociirten Antheils, entsprechend gross wird, bis der Gleichung genügt ist. Unter Benutzung des Dissociationsfactors α haben wir ebenso

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = k\,v$$

wo bei gegebenem Werth von v und kleinem k auch α, der Dissociationszustand, klein sein muss.

Die eintretende Reaktion besteht also darin, dass die Ionen, deren Elektrolyt eine kleine Constante k hat, mehr oder weniger vollständig verschwinden, indem sich aus ihnen die nicht dissociirte Verbindung bildet.

Der charakteristischste Fall, bei welchem eine solche Wirkung eintritt, ist der Neutralisationsvorgang aus Säure und Basis. Eine Säure enthält neben dem Anion Wasserstoff, $H^{\cdot}$, eine Basis neben dem Kation Hydroxyl, OH'; die Verbindung beider, Wasser, ist ausserordentlich wenig dissociirt und muss sich bilden, so wie die beiden Ionen in einer Flüssigkeit zusammentreffen. Daher erfolgt beim Zusammenbringen der Lösungen von Säuren und Basen eine erhebliche Wirkung, Wasserstoff- und Hydroxylionen treten zu Wasser zusammen, und in der Lösung verbleiben die beiden andern Ionen, die dem entsprechenden Salz angehören.

Aehnliche Erscheinungen treten auf, wenn man dem Salz einer schwachen Säure eine starke Säure zufügt. Wie schon erwähnt, sind die neutralen Salze alle annähernd

gleich dissociirt, wie stark oder schwach auch die zugehörige Säure sein mag. Die Lösung eines Salzes einer schwachen Säure enthält also wesentlich nur die freien Ionen; wird zu dieser Lösung eine starke Säure, welche gleichfalls nahezu vollständig dissociirt ist, gefügt, so treffen die Anionen des Salzes mit den Wasserstoffionen der letzteren zusammen und vereinigen sich grossentheils zu nicht dissociirter Säure, da nach der Voraussetzung die entsprechende Säure schwach, d. h. in ihrer Lösung wenig dissociirt ist. Daneben bleibt in der Lösung neben dem Kation des Salzes das Anion der hinzugefügten Säure, d. h. das aus der starken Säure durch „Verdrängung" der schwachen entstandene Salz. Die treibende Ursache für den Vorgang liegt also nicht, wie bisher angenommen, in der „Anziehung" der stärkeren Säure zum Metall, sondern in der Neigung der Ionen der schwachen Säure, in den nichtdissociirten Zustand überzugehen.

Dieser Vorgang erfolgt nicht so vollständig, wie die Wasserbildung bei der Neutralisation, weil auch die schwachen Säuren stets mehr dissociirt sind als das Wasser; und zwar ist die „Verdrängung" um so unvollständiger, je stärker die neugebildete Säure dissociirt ist. Ist die letztere gerade ebenso stark dissociirt, wie die hinzugefügte Säure, so kann naturgemäss garnichts erfolgen.

Ganz dieselben Betrachtungen sind für die Einwirkung einer starken Basis auf das Salz einer schwachen u. s. w. anzustellen. Wie sich die Erscheinungen gestalten, wenn der eine oder andere der Stoffe schwer löslich ist und in fester Gestalt ausfällt, wird später erörtert werden.

11. Gleichnamige Säuren und Salze.

Eine erhebliche Wirkung tritt in einem Falle ein, in welchem man sie früher nicht vermuthet hat, nämlich wenn Salze und Säuren mit gleichen Anionen, allgemein, wenn zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion in der Lösung zusammentreffen.

Sind beide Elektrolyte gleich stark dissociirt, so erfolgt freilich keine Wirkung von Belang, wohl aber wenn ein wenig dissociirter Elektrolyt, also z. B. eine schwache Säure, mit einem stark dissociirten Elektrolyten mit einem gleichen Ion, also dem Salz der fraglichen Säure zusammentrifft. Die Folge ist dann stets ein mehr oder weniger erheblicher Rückgang in der Dissociation des schwachen Elektrolyten. Daraus ergiebt sich die Regel: mittelstarke oder schwache Säuren wirken bei Gegenwart ihrer Neutralsalze viel schwächer als in reinem Zustande bei gleicher Concentration und gleichem Säuretiter.

Um dies einzusehen, braucht man sich nur zu erinnern, dass der Gleichgewichtszustand der theilweise dissociirten Säure durch die Gleichung

$$a\,b = k\,c$$

gegeben ist, wo a die Concentration des Anions, b die des Kations, also hier des Wasserstoffs, und c die des nicht dissociirten Antheils ist, und zwar ist bei schwachen Säuren c gross gegen a und b. Wird nun das Neutralsalz derselben Säure, welches also das gleiche Anion enthält, hinzugefügt, so wird dadurch a stark vergrössert, und b muss fast in demselben Verhältniss kleiner werden, da c sich nur wenig vergrössern kann, indem der grössere Theil der Säure schon im nicht dissociirten Zustande vorhanden ist. Es findet also ein starker Rückgang der Wasserstoffionen statt. Nun hängen die charakteristischen Reaktionen der Säuren aber gerade von der Concentration der Wasserstoffionen ab; durch den Zusatz des Neutralsalzes werden demnach diese Wirkungen um so mehr geschwächt, je beträchtlicher dieser Zusatz ist, und ferner, (wie sich aus der vorstehenden Betrachtung gleichfalls ergiebt), je schwächer die fragliche Säure schon an und für sich ist.

Diese Verhältnisse kommen bei der Analyse häufig in Frage, insbesondere in den Fällen, wo saure Reaktion bei möglichst geringer Säurewirkung verlangt wird. In solchen

Fällen (z. B. bei der Fällung des Zinks mit Schwefelwasserstoff) pflegt man zu der Lösung, wenn sie eine starke Säure, z. B. Salzsäure enthält, Natriumacetat im Ueberschuss zu setzen. Dies hat nicht nur die Wirkung, dass nach S. 59 an Stelle der stark dissociirten Salzsäure die schwach dissociirte Essigsäure tritt, sondern noch die weitere Wirkung, dass auch die Dissociation der Essigsäure selbst noch in sehr erheblichem Masse herabgedrückt wird. Ein solcher Zusatz hat also den Erfolg, dass man eine Flüssigkeit erhält, die fast wie eine neutrale sich verhält, während sie doch sauer reagiert und diesen annähernd neutralen Zustand auch nicht verliert, wenn im angeführten Falle der Zersetzung eines Zinksalzes durch Schwefelwasserstoff fortwährend freie starke Säure durch die Reaktion in Freiheit gesetzt wird. Denn diese Säure erleidet stets sofort die geschilderten Umwandlungen, und die Concentration der vorhandenen wenigen Wasserstoffionen wird nur um unverhältnissmässig geringe Beträge vermehrt.

Aehnliche Betrachtungen sind anzustellen, wenn eine schwache Basis nebst einem ihrer Neutralsalze sich in der Lösung befindet. Desgleichen gehört hierher die Wechselwirkung zwischen starken und einer schwachen Säure (resp. Basen), wobei immer die Dissociation des schwächeren Theils herabgedrückt wird. Analytisch kommen diese Fälle weniger in Betracht.

12. *Hydrolyse.*

Wasser ist zwar ein ausserordentlich wenig dissociirter Stoff, doch haben neuere Versuche gezeigt, dass es in der That in bestimmtem Maasse in Wasserstoff- und Hydroxylionen zerfallen ist, und haben auch den Betrag der Dissociation kennen gelehrt. Darnach enthält das Wasser ein Gramm-Aequivalent seiner Ionen in rund zehn Millionen Liter.

Durch diesen Umstand wird bewirkt, dass der S. 59 geschilderte Vorgang bei der Neutralisation nicht vollstän-

dig verläuft, sondern dass zuletzt noch so viel Wasserstoff- und Hydroxylionen unverbunden bleiben, als im Wasser gewöhnlich vorhanden sind. Dieser Rest ist, wie angegeben, äusserst gering und kommt für gewöhnlich nicht in Betracht. Doch sind Umstände möglich, unter denen diese geringe Grösse eine messbare Wirkung ausübt, und diese treten ein, wenn entweder die Säure, oder die Basis, oder gar beide sehr wenig dissociirt oder sehr schwach sind.

Die Gegenwart von Wasserstoffionen in der Lösung eines neutralen Salzes bewirkt nämlich nach den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts, dass neben den freien Anionen des Salzes auch eine entsprechende Menge nicht dissociirter Säuremolekeln vorhanden ist, entsprechend der mehrfach gebrauchten Gleichung $a\,b = k\,c$. Hat nun k, wie bei den starken Säuren, einen grossen Werth, so ist c sehr klein, da b, die Concentration der Wasserstoffionen, sehr klein ist. Ist aber der Werth von k gering, so wächst c, die Concentration des nicht dissociirten Antheils der Säure, in gleichem Maasse, und nähert sich k in seiner Grössenordnung der Dissociationsconstanten des Wassers, so tritt c in das Gebiet der Messbarkeit, und man kann in der Lösung des Neutralsalzes einer solchen Säure ihre Gegenwart in nicht dissociirtem Zustand erkennen. Ein Beispiel hierfür ist Cyankalium: Blausäure hat eine äusserst kleine Dissociationsconstante, deshalb enthält eine wässerige Lösung von Cyankalium eine messbare Menge nicht dissociirten Cyanwasserstoffs, welchen man durch den Geruch wahrnehmen kann.

Ein anderer Umstand, welcher solchen Salzen eigen ist, ist ihre alkalische Reaktion. Alkalische Reaktion beruht auf der Gegenwart von Hydroxylionen; damit sie merklich wird, muss ihre Concentration einen gewissen Betrag überschreiten, der von der Empfindlichkeit des Prüfmittels (Farbstoff oder dergleichen) abhängig ist. Nun haben wir gesehen, dass bei den Salzen schwacher Säuren

eine gewisse Menge nicht dissociirter Säure entsteht, für die der erforderliche Wasserstoff aus dem Wasser genommen wird. Da im Wasser, welches ein Stoff von constanter Concentration ist, nach dem Gleichgewichtsgesetz das Produkt der Concentrationen der Hydroxyl- und der Wasserstoffionen einen constanten Werth haben muss, so muss, wenn letztere auf den n-ten Theil vermindert werden, die erstere auf den n-fachen Betrag wachsen und geht, wenn n eine grosse Zahl ist, in das Gebiet der Messbarkeit über.

Ganz die gleichen Betrachtungen lassen sich für die Salze schwacher Basen anstellen; solche werden sauer reagiren und die Gegenwart nicht dissociirter Basen erkennen lassen.

Sind sowohl Säure wie Basis schwach, so unterstützen sich die geschilderten Vorgänge wechselseitig in der Richtung, dass merkliche Mengen von nicht dissociirter Säure wie Basis entstehen; die Bildung überschüssiger Hydroxyl- und Wasserstoffionen erfährt aber eine gegenseitige Einschränkung, da die Kationen der Basis die einen, die Anionen der Säure die anderen verbrauchen.

13. *Heterogenes Gleichgewicht. Das Vertheilungsgesetz.*

Ist das Gebilde, in welchem Gleichgewicht herrscht, durch physische Unstetigkeitsflächen in mehrere Theile getrennt, so gilt der Satz, *dass in zwei angrenzenden Gebieten oder Phasen die Concentrationen jedes Stoffes, der in beiden Gebieten vorkommt, in einem constanten Verhältniss stehen müssen.* Bezeichnet man daher die Concentration eines Stoffes A im ersten Gebiet mit α', im zweiten Gebiet mit α'', so gilt

$$\alpha' = k\,\alpha''$$

wo k ein Coefficient ist, welcher von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängt.

Solche Gleichungen sind für jeden vorhandenen Stoff aufzustellen. Auch hier gilt die Bemerkung, dass Ionen

wie selbständige Stoffe zu behandeln sind; ebenso sind verschiedene Modificationen eines Stoffes als verschiedene Stoffe zu betrachten.

Auch für dieses Gesetz gilt ähnliches, wie es beim vorigen bemerkt worden ist; es ist ein Grenzgesetz für verdünnte Lösungen oder Gase, während die Concentrationsfunction für concentrirte Lösungen unbekannt ist.

Einzelne Fälle dieses Gesetzes sind bereits früher erörtert worden. So ist das Absorptionsgesetz der Gase (S. 37) nur ein besonderer Fall, wie aus dem Vergleich der beiden Formulirungen unmittelbar ersichtlich wird. Ebenso gehört hierher das Gesetz von der Löslichkeit fester Körper in Flüssigkeiten sowie das Dampfdruckgesetz. In diesen beiden Fällen bleibt der Zustand des Körpers in einer der beiden Phasen stets derselbe; der feste Körper neben seiner Lösung und die Flüssigkeit neben ihrem Dampf ändern beide zwar ihre Menge, nicht aber ihre Beschaffenheit, und daher auch nicht das, was ihre Concentration genannt worden ist. In der Gleichung bleibt daher einer der beiden Factoren α' oder α'' constant, und daher muss es auch der andere bleiben: daher kommt jedem Körper eine bestimmte Löslichkeit und ein bestimmter Dampfdruck zu, der von der Natur der Stoffe und der Temperatur, nicht aber von den vorhandenen Mengen und Volumen abhängt.

Der gleiche Umstand tritt auch im Falle des homogenen Gleichgewichts häufig auf. Man unterscheidet daher zweckmässig von vornherein *Zustände constanter Concentration* von denen *veränderlicher Concentration.* Constante Concentrationen besitzen feste Stoffe allgemein, und von flüssigen die einheitlichen, die keine Gemenge sind. Veränderliche Concentration kommt dagegen den Gasen sowie den gelösten Stoffen zu. Als Stoffe von angenähert constanter Concentration lassen sich ferner solche Bestandtheile flüssiger oder gasförmiger Gemische betrachten, welche im Verhältniss zu den anderen Stoffen in sehr bedeutender Menge

vorhanden sind; sie ändern durch den Vorgang ihre Concentration allerdings, aber in einem um so geringeren Grade, als ihre Menge die der anderen Stoffe überwiegt, und können daher in vielen Fällen wie reine Stoffe betrachtet werden.

Diese beiden einfachen Gesetze, das Massenwirkungs- und das Vertheilungsgesetz, gestatten nun, prinzipiell die ganze Mannigfaltigkeit der Erscheinungen der chemischen (einschliesslich der physikalischen) Gleichgewichtszustände zu umfassen. In der Folge wird sich vielfältig die Gelegenheit bieten, zu der abstrakten allgemeinen Fassung die belebende Anschauung durch die Untersuchung einzelner Fälle zu liefern.

§ 3. Der Verlauf chemischer Vorgänge.

14. Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Neben der Kenntniss des Gesetzes der chemischen Gleichgewichtszustände bedarf der Analytiker noch der des *Verlaufes* chemischer Vorgänge. Denn wenn auch die meisten analytisch verwertheten Vorgänge Ionenreaktion sind, welche in unmessbar kurzer Zeit zu Ende gehen, so kommen doch einzelne Prozesse vor, welche nicht in diese Kategorie gehören, und zu deren Beurtheilung jene Kenntniss erforderlich ist.

Für die Geschwindigkeit einer Reaktion gilt ein ähnlicher Ausdruck, wie er für das Gleichgewicht aufgestellt worden ist, wie denn der Gleichgewichtszustand in der That sich als der Zustand definiren lässt, in welchem die Geschwindigkeit der entgegengesetzt verlaufenden Vorgänge gleich gross geworden ist. Es ist mit anderen Worten die Geschwindigkeit eines Vorganges direkt proportional der Concentration jedes betheiligten Stoffes, wobei, wenn mehrere Molekeln eines Stoffes betheiligt sind, seine Concentration auf die entsprechende Potenz zu erheben ist. Unter der

Geschwindigkeit des Vorganges wird dabei das Verhältniss der umgewandelten Stoffmenge zu der dabei verlaufenen Zeit verstanden. Die Stoffmengen sind hier wie immer nicht in absoluten Gewichtsmengen, sondern nach molekularem Maasse zu rechnen.

Die verschiedenen Fälle des Reaktionsverlaufes, wie sie sich je nach der Zahl der reagirenden Stoffe und je nach ihrem ursprünglichen Mengenverhältniss gestalten, haben das Gemeinsame, dass sie mit dem grössten Werth der Geschwindigkeit beginnen, worauf die Geschwindigkeit immer kleiner wird. Sie geben sämmtlich das theoretische Resultat, dass die Reaktion erst nach unendlich langer Zeit vollständig wird. Für die praktische Anwendung kann man sich die Regel merken, dass nach einer Zeit, die zehnmal so gross ist, wie die zum Ablauf der Hälfte der Reaktion erforderliche, der noch ausstehende Rest unter den Betrag des Messbaren herabgegangen zu sein pflegt.

15. *Einfluss der Temperatur.*

Die Temperatur hat eine ungemein grosse Wirkung auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge; in den bisher gemessenen Fällen verdoppelt sich die Geschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung von wenigen Graden. Man wird also in allen Fällen, wo es sich um langsam verlaufende Vorgänge handelt, bei höherer Temperatur weitaus schneller zum Ende gelangen.

16. *Katalyse.*

Einen ganz besonderen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit üben in einzelnen Fällen gewisse Stoffe aus, obwohl sie sich an dem Vorgange nicht sichtlich betheiligen; man nennt diese Wirkung eine katalytische und die fraglichen Stoffe Katalysatoren. Neben specifischen Kataly-

satoren, welche bei bestimmten Reaktionen wirksam sind (z. B. Eisensalze bei Oxydations- und Reductionsvorgängen) lassen sich als allgemeine Katalysatoren die Säuren nennen. Man darf den Satz aussprechen, dass in allen Fällen langsam verlaufende Vorgänge durch die Gegenwart von Säuren beschleunigt werden (insofern die Säuren nicht irgendwelche chemische Verbindungen mit den reagirenden Stoffen eingehen), und zwar ist diese Wirkung proportional der „Stärke" der Säuren, oder genauer gesprochen, proportional der Concentration der freien Wasserstoffionen in der Flüssigkeit. So wird beispielsweise die Umwandlung der Pyro- und der Metaphosphorsäure zu Orthophosphorsäure in wässeriger Lösung durch die Gegenwart von Salpeter- oder Salzsäure sehr beschleunigt, während die wenig dissociirte Essigsäure fast ohne jede Wirkung ist.

17. *Heterogene Gebilde.*

Die vorstehenden Bemerkungen galten für homogene Gebilde. In heterogenen ist die Geschwindigkeit der Vorgänge ausserdem noch von der Grösse der Berührungsfläche abhängig. Da der Vorgang nur an der Berührungsfläche selbst erfolgt, wo die Geschwindigkeit infolge der Sättigung sehr schnell abnimmt, so ist zur Beschleunigung eine kräftige mechanische Vermischung der gesamten Reaktionsmasse wesentlich, nachdem man durch feines Pulvern oder ähnliche Massnahmen für eine möglichst ausgedehnte Oberfläche gesorgt hat.

Auch bei Gasen sind katalytische Wirkungen bekannt, die aber oft von chemisch indifferenten Stoffen mit grossen Oberflächen auszugehen pflegen und dann wohl mehr mechanischer Natur sind. Insbesondere wirkt fein zertheiltes Platin oder Palladium ausserordentlich beschleunigend auf Verbrennungsvorgänge.

§ 4. Die Fällung.

18. Allgemeines.

Es wurde schon bei früherer Gelegenheit erwähnt, dass von den möglichen Combinationen der Aggregatzustände zum Behuf der Trennung der Fall fest-flüssig sich technisch am leichtesten und vollkommensten behandeln lässt. Demgemäss sind die Massnahmen der chemischen Vorbereitung ganz vorwiegend auf die Herstellung dieses Falles gerichtet, und ist die Operation der *Fällung* eine der häufigsten der analytischen Chemie.

Eine Fällung entsteht, wenn in einer Lösung die Bestandtheile eines Stoffes zusammentreffen, der unter den vorhandenen Umständen nicht vollständig löslich ist. Jeder Fällung geht somit ein *Uebersättigungszustand* voraus, und nach vollzogener Fällung ist die Flüssigkeit in Bezug auf den gefällten festen Körper *gesättigt*, oder mit ihm im Gleichgewicht. Prinzipiell gesprochen ist keine Fällung jemals vollständig, und die Aufgabe des Analytikers ist es, geeignete Verhältnisse aufzusuchen, um den gelösten bleibenden Rest so klein als möglich zu machen.

19. Die Uebersättigung.

Wenn eine Lösung von einem festen Körper oder seinen Bestandtheilen mehr enthält, als dem Zustande des Gleichgewichts entspricht, so nennt man sie in Bezug auf den festen Körper übersättigt. Die Abscheidung des festen Körpers aus einer solchen Lösung ist so lange nicht nothwendig, als noch keine Spur des Körpers in festem Zustande zugegen ist, und man kann eine übersättigte Lösung, die man gegen eine derartige Berührung schützt, häufig beliebig lange aufbewahren, ohne dass sich etwas ausscheidet. Ist etwas von dem festen Körper zugegen, so ist die Ausscheidung bis zur Herstellung des Gleichgewichts nothwendig. Da diese aber nur an der Berührungsfläche zwischen dem festen Körper und der Lösung erfolgt, so

kann unter Umständen, nämlich wenn die Berührungsfläche gering ist und mechanische Bewegung vermieden wird, die Uebersättigung auch unter dieser Bedingung unter langsamer Abnahme noch sehr lange bestehen bleiben.

Auch ohne die Gegenwart des festen Körpers kann aus übersättigten Lösungen die Ausscheidung erfolgen. Dies geschieht um so leichter und sicherer, je grösser das Verhältniss zwischen der augenblicklichen Concentration und der schliesslichen, dem Gleichgewicht entsprechenden, ist. Ferner wird häufig die Bildung der ersten Ausscheidung durch lebhafte Bewegung, wie Umschütteln, Durchrühren und dergleichen, befördert.

Hiernach tritt Uebersättigung unter sonst gleichen Umständen um so leichter ein, je löslicher der feste Körper ist. Die drei Sulfate des Baryums, Strontiums und Calciums sind gute Beispiele dafür; während der Niederschlag des ersten Salzes auch in sehr verdünnten Lösungen fast augenblicklich entsteht, braucht der des zweiten eine messbare Zeit, und beim Gyps kann eine mässige Uebersättigung Wochen und Monate andauern. Doch ist auch ein Einfluss der besonderen Natur des Stoffes unverkennbar, durch welchen einzelne Verbindungen besonders leicht, andere besonders schwer Uebersättigungserscheinungen zeigen.

Zur Aufhebung der Uebersättigung ist das wirksamste Mittel eine ausgiebige Berührung der Lösung mit dem fraglichen Stoff im festen Zustande, wie sie durch andauerndes Umrühren (nachdem sich bereits ein Niederschlag gebildet hat) zu erreichen ist. Im Uebrigen ist diese Aufhebung ein Zeitphänomen von dem allgemeinen Charakter solcher, wie er früher (S. 66—68) geschildert worden ist.

20. *Das Löslichkeitsprodukt.*

Nur in sehr seltenen Fällen sind die bei der Analyse auftretenden Niederschläge in unverändertem Zustande löslich. Vielmehr sind sie fast ausnahmslos von elektro-

lytischer Natur, und ihre wässerigen Lösungen enthalten im wesentlichen die Ionen der Verbindung neben einem sehr kleinen Theil des nichtdissociirten Salzes. Da es sich in unserem Falle stets um sehr schwerlösliche Stoffe handelt, so kann man ihre Lösungen stets mit genügender Annäherung als vollkommen dissociirt ansehen.

Der Analytiker hat nun die Aufgabe, behufs möglichst vollständiger Abscheidung seiner Niederschläge in der Lösung einen solchen Zustand herzustellen, dass der Niederschlag darin möglichst wenig löslich ist. Im Falle einheitlich löslicher oder indifferenter Stoffe ist der Weg dazu einerseits niedrige Temperatur, andererseits können Zusätze zum Lösungsmittel, welche die Löslichkeit vermindern, dienen. Solche Zusätze bestehen aus Stoffen, in denen der feste Körper noch weniger löslich ist, als in dem Hauptbestandtheil der Flüssigkeit; so wird manche organische Verbindung aus ihrer ätherischen Lösung durch leichtes Petroleum, oder Harz aus alcoholischer Lösung durch Wasser gefällt.

In dem Falle, dass der Niederschlag ein Elektrolyt ist, giebt es nun ein sehr ausgiebiges Mittel, seine Löslichkeit zu vermindern; es besteht dies in dem *Zusatz eines anderen Elektrolyts, welcher ein Ion mit dem Niederschlag gemein hat.*

In der gesättigten wässerigen Lösung eines Elektrolyts besteht nämlich ein zusammengesetztes Gleichgewicht. Einmal steht der feste Körper im Gleichgewicht mit dem nicht dissociirten Antheil des in Lösung befindlichen gleichen Stoffes; sodann ist aber dieser nichtdissociirte Antheil seinerseits im Gleichgewicht mit dem dissociirten Theil oder den Ionen des gleichen Stoffes. Das erste Gleichgewicht ist durch das Gesetz der proportionalen Concentration geregelt, oder, da es sich hier um einen Stoff von unveränderlicher Concentration einerseits handelt, so muss die Concentration des nicht dissociirten Antheils in der Lösung einen ganz bestimmten Werth haben. Für das

zweite Gleichgewicht haben wir im einfachsten Falle, dass die Ionen der Verbindung einwerthig sind, wenn wir die Concentrationen der Ionen mit a und b, und die des nicht dissociirten Antheiles mit c bezeichnen (S. 56)

$$a\ b = k\ c.$$

Da c, wie wir eben gesehen haben, bei gegebener Temperatur constant ist, so muss es auch k c und somit a b sein. Es findet also Gleichgewicht zwischen dem Niederschlag und der darüber stehenden Flüssigkeit statt, wenn das Produkt der Concentration der beiden Ionen, in die der Niederschlag zerfällt, einen bestimmten Werth hat. Wir können dies Produkt kurzweg das *Löslichkeitsprodukt* nennen.

Besteht der Elektrolyt aus mehrwerthigen Ionen in der Zusammensetzung $A_m\ B_n$, so nimmt das Löslichkeitsprodukt die Gestalt an

$$a^m\ b^n = \text{const.}$$

Jedesmal, wenn in einer Flüssigkeit das Löslichkeitsprodukt eines festen Körpers überschritten ist, ist die Flüssigkeit in Bezug auf den festen Körper übersättigt; jedesmal, wenn in der Flüssigkeit das Löslichkeitsprodukt noch nicht erreicht ist, wirkt diese lösend auf den festen Körper. In diesen einfachen Sätzen steckt die ganze Theorie der Niederschläge, und alle Erscheinungen, sowohl die der Löslichkeitsverminderung, wie die der sogenannten abnormen Löslichkeitsvermehrung finden durch sie ihre Erklärung und lassen sich gegebenen Falls voraussehen.

Was zunächst die Anwendung des Satzes auf die Vollständigkeit der Abscheidung eines gegebenen Stoffes anlangt, so ist zu beachten, dass die analytische Aufgabe wohl stets darin besteht, ein bestimmtes *Ion* abzuscheiden. So wird der Niederschlag von Baryumsulfat entweder erzeugt, um die vorhandenen Schwefelsäureionen SO_4'', oder die Baryumionen $Ba^{\cdot\cdot}$ zu bestimmen, und man bringt die Abscheidung im ersten Falle durch den Zusatz eines Baryum-

salzes, im zweiten Falle durch den eines Sulfates hervor. Denken wir uns, es handele sich um den ersten Fall. Setzen wir genau die dem SO_4'' äquivalente Menge Barytsalz hinzu, so bleibt etwas SO_4'' gelöst, nämlich so viel, dass die Menge mit den gleichfalls noch vorhandenen Ionen $Ba^{\cdot\cdot}$ das Löslichkeitsprodukt des Baryumsulfats ergiebt. Setzen wir nun noch etwas Baryumsalz hinzu, so wird der entsprechende Faktor des Produkts vermehrt, der andere muss daher kleiner werden, und es schlägt sich noch etwas Baryumsulfat nieder. Durch weitere Vermehrung des Baryumsalzes wird eine weitere Wirkung in demselben Sinne hervorgebracht, doch kann die Menge der SO_4''-ionen nie gleich Null werden, da man die Concentration der $Ba^{\cdot\cdot}$-ionen nie unendlich machen kann.

Daraus ergiebt sich die Bedeutung der altbekannten Regel, die Fällung stets mit einem Ueberschuss des Fällungsmittels zu bewirken. Es ergiebt sich aber auch die weitere Regel, dass dieser Ueberschuss um so beträchtlicher sein muss, je löslicher der Niederschlag ist. Denn um die Concentration des zu fällenden Ions auf den n-ten Theil derjenigen herabzubringen, welche es in der rein wässerigen Lösung des Niederschlages hat, bedarf es der n-fachen Menge des anderen Ions; somit hat für diesen Zweck die Menge des anderen Ions in demselben Verhältniss zuzunehmen. Stellt man gar die Aufgabe so, dass die Löslichkeit auf einen gegebenen *absoluten* Betrag des zu fällenden Ions herabgedrückt werden soll, so muss die Concentration des fällenden Ions noch weiter in dem Verhältniss der beiden Löslichkeitsprodukte vervielfacht werden, damit der Zweck erreicht wird.

Im Uebrigen genügen bei den meisten Niederschlägen schon ziemlich kleine Ueberschüsse des Fällungsmittels, um den Zweck erreichen zu lassen. Ein für analytische Zwecke geeigneter Niederschlag muss eben von vornherein ein kleines Löslichkeitsprodukt besitzen.

Was für die Fällung der Niederschläge gilt, behält auch für das Auswaschen seine Bedeutung bei. Wenn der Niederschlag in reinem Wasser merklich löslich ist, so kann man Verluste dadurch vermeiden, dass man mit einer Lösung auswäscht, welche ein Ion des Niederschlages enthält. So wäscht man Bleisulfat besser mit verdünnter Schwefelsäure als mit reinem Wasser, und ebenso Merkurochromat mit einer Lösung von Merkuronitrat aus. Diese Waschflüssigkeiten sind aus naheliegenden Gründen am einfachsten verdünnte Lösungen des Fällungsmittels; man wählt sie so, dass sie bei der nachfolgenden Behandlung des Niederschlages keine oder möglichst geringe Störung verursachen.

21. *Einige Fällungsreaktionen.*

Fällung erfolgt den eben dargelegten Grundsätzen gemäss jedesmal, wenn sich in einer Flüssigkeit Ionen zusammenfinden, welche zu einem Stoff von geringer Löslichkeit oder kleinem Löslichkeitsprodukt gehören. Am einfachsten gestalten sich die Verhältnisse bei den Neutralsalzen, welche wie angegeben (S. 47) meist annähernd gleich stark dissociirt sind; dann genügt es, wenn zwei Salze, welche je eines der fraglichen Ionen neben einem ganz beliebigen anderen enthalten, zusammengebracht werden; so giebt jedes neutrale Baryumsalz mit jedem neutralen Sulfat einen Niederschlag von Baryumsulfat.

Verwickeltere Verhältnisse treten auf, wenn Säuren oder Basen ins Spiel kommen, da bei diesen alle Grade der Dissociation, von der stärksten bis zur schwächsten, auftreten können, wodurch unter Umständen Fällungen ausbleiben können, welche bei Anwendung der entsprechenden Neutralsalze auftreten. So werden Calciumsalze durch alle Carbonate gefällt; freie Kohlensäure ist aber ohne Wirkung auf sie. Dies rührt daher, dass die löslichen

Carbonate normal dissociirt sind; bringt man ihre Lösung zu der eines Calciumsalzes, so ist das Produkt der Kohlensäure- und Calciumionen sehr viel grösser als das Löslichkeitsprodukt des Calciumscarbonats, und der Niederschlag erfolgt. Eine wässerige Lösung von Kohlensäure enthält aber, da die Kohlensäure eine äusserst schwache Säure ist, nur einen verschwindend kleinen Antheil von Kohlensäureionen; trotz der reichlichen Menge von Calciumionen wird der kritische Werth des Löslichkeitsproduktes nicht erreicht, und es kann sich kein Niederschlag von Calciumcarbonat bilden.

Etwas verwickelter ist der Fall bei den Bleisalzen. Bleicarbonat ist weniger löslich als Calciumcarbonat, und daher wird bei Lösungen von mässiger Concentration, in die man Kohlensäure einleitet, der Werth des Löslichkeitsproduktes trotz der geringen Dissociation der Kohlensäure in CO_3'' und $2H^{\cdot}$ erreicht, so dass eine Fällung eintritt. Dadurch verschwinden einerseits $Pb^{\cdot\cdot}$-ionen, andererseits CO_3''-ionen, und es bleiben übrig die Wasserstoffionen aus der dissociirten Kohlensäure und die Anionen des Bleisalzes, also $2NO_3'$, wenn Bleinitrat genommen war, d. h. es entsteht freie Salpetersäure. Wird nun die Reaktion fortgesetzt, so vermehrt sich die Concentration der letzteren, d. h. der Wasserstoffionen; diese aber hindern die hinzukommende Kohlensäure zunehmend an der Dissociation (S. 59), so dass nach einiger Zeit ein Grenzzustand erreicht wird, bei welchem sich keine neuen Kohlensäureionen mehr bilden, und also kein Bleicarbonat mehr gefällt werden kann.

Wann dieser Zustand eintritt, hängt vom Anion des Bleisalzes ab. Ist es das einer starken Säure, so bleiben die Wasserstoffionen in ihrem Zustande und erreichen bald die kritische Concentration. Ist es dagegen das einer schwachen Säure, so verbinden sich die Wasserstoffionen zu grösserem oder geringerem Theile mit dem Anion zu nicht dissociirter Säure, und die Zersetzung kann viel weiter

gehen. So wird Bleiacetat durch Kohlensäure zu zwei Dritteln zersetzt, Bleinitrat dagegen nur spurenweise.

Setzt man von vornherein etwas von einer starken Säure zum Bleisalz, so kann jede Fällung vermieden werden, indem wegen der vorhandenen Wasserstoffionen die eingeleitete Kohlensäure sich nicht soweit dissociiren kann, um mit den Bleiionen den Werth des Löslichkeitsproduktes zu ergeben. Andererseits kann man die Zersetzung des Bleiacetats bedeutend vermehren wenn man ein anderes lösliches Acetat hinzufügt. Dadurch werden nämlich die Anionen der Essigsäure vermehrt und sind im Stande, viel mehr von den frei werdenden Wasserstoffionen zu nicht dissociirter Essigsäure zu binden, bevor deren kritische Concentration erreicht wird, bei welcher die Dissociation der Kohlensäure und somit die Fällung von Bleicarbonat aufhört.

Ganz gleiche Betrachtungen lassen sich für die analytisch so wichtige Fällung der Metallsalze durch Schwefelwasserstoff anstellen. Da ohnedies im speciellen Theile auf diese Fragen eingegangen werden soll, so mag hier die Andeutung genügen.

Von gleichen Ursachen sind die Verschiedenheiten in der Wirkung basischer Fällungsmittel bedingt; das stark dissociirte Aetzkali fällt alle schwerlöslichen Hydroxyde, während das schwache Ammoniak nur die schwachbasischen unter ihnen zu fällen vermag, aus Calciumsalzen aber beispielsweise kein Hydroxyd trotz seiner Schwerlöslichkeit fällt.

22. *Auflösung der Niederschläge.*

Die Sätze vom Löslichkeitsprodukt gestatten uns, auch über die Frage, durch welche Ursachen Niederschläge wieder löslich werden, vollständige Auskunft zu erhalten. Wir werden erwarten, dass alle Ursachen, welche einen der Bestandtheile des Niederschlages in der Lösung (nämlich eines der Ionen, oder auch den nicht dissociirten Theil) vermindern oder zum Verschwinden bringen, die Löslich-

keit des Niederschlages vermehren müssen. Und zwar wird auf Zusatz eines derartigen Stoffes so viel vom Niederschlag in Lösung gehen, bis sich der bestimmte Werth des Produktes wieder hergestellt hat.

Der einfachste und bekannteste hergehörige Fall ist die Auflösung einer „unlöslichen“ Basis in einer Säure. Wenn beispielsweise Magnesiumhydroxyd mit Wasser in Berührung ist, so bildet sich eine Lösung, welche neben sehr geringen Mengen nichtdissociirten Hydroxyds die Ionen Magnesium und Hydroxyl enthält. Setzt man eine Säure, z. B. Chlorwasserstoff, dazu, dessen Lösung wesentlich aus Wasserstoff- und Chlorionen besteht, so vereinigen sich alsbald die Wasserstoffionen mit den Hydroxylionen zu Wasser[1]. Dadurch wird das Produkt Magnesium und Hydroxyl[2] zu klein, und es geht neue Magnesia in Lösung, worauf sich das frühere Spiel wiederholt. Dies dauert so lange, bis alle Wasserstoffionen der Salzsäure verbraucht sind; in der Lösung befindet sich die entsprechende Menge von Magnesiumionen neben den Chlorionen, die unverändert geblieben sind, d. h. Chlormagnesium. Vom Magnesiumhydroxyd löst sich in der Salzlösung natürlich weniger auf, als in reinem Wasser, da jetzt ein grosser Ueberschuss von Magnesiumionen vorhanden ist.

Ganz ebenso lässt sich die Wirkung einer löslichen Basis auf eine schwerlösliche Säure (mit der sie ein leichtlösliches Salz bildet) erklären.

Auch die lösende Wirkung der Säuren auf manche schwerlöslichen Neutralsalze ist von ganz ähnlichen Ursachen abhängig. Wenn z. B. Salzsäure auf Calciumphosphat

---

[1] Wasser ist ein äusserst wenig dissociirter Stoff und bildet sich daher stets, wenn Hydroxyl- und Wasserstoffionen zusammentreffen.

[2] Streng genommen Magnesium und Hydroxyl im Quadrat, da die Formel $Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{\cdot\cdot} + 2\,OH'$ ist.

wirkt, so verbindet sich das in der Lösung vorhandene Ion der Phosphorsäure mit dem Wasserstoff der Salzsäure, und beide treten, da die Phosphorsäure eine viel schwächer dissociirte Substanz ist, als Salzsäure, zum grössten Theil zu nichtdissociirter Phosphorsäure zusammen. Es verschwinden dadurch Phosphorsäureionen, und neues Calciumphosphat muss in Lösung gehen; und so fort. Nur unterscheidet sich dieser Fall von dem vorigen dadurch, dass die Salzsäure nicht völlig die äquivalente Menge von Calciumphosphat in Lösung bringen kann. Denn da die Phosphorsäure schon für sich dissociirt ist, wenn auch viel weniger, als die Salzsäure, so wird ihr Anion nicht so vollständig verbraucht, wie im ersten Beispiel das Hydroxyl, sondern es häuft sich um so mehr in der Lösung an, je mehr von den Wasserstoffionen der Salzsäure schon verbraucht sind. Schliesslich ist es in so grosser Menge vorhanden, dass es mit den stark vermehrten Calciumionen den kritischen Werth des Produktes ergiebt, und dann hört, obwohl noch Wasserstoffionen vorhanden sind, die lösende Wirkung der Salzsäure auf.

Wie man aus dieser Darlegung ersieht, ist eine wesentliche Bedingung für den Vorgang, dass die entstehende Säure wenig dissociirt ist. Es werden mit anderen Worten nur schwerlösliche Salze *schwacher* Säuren durch stärkere Säuren gelöst werden, nicht aber die Salze starker Säuren. Auch wird diese Schlussfolgerung von der Erfahrung durchaus bestätigt; die Halogenverbindungen des Silbers, Baryum- und Bleisulfat und andere Verbindungen starker Säuren sind in verdünnten Säuren unlöslich, wenn diese auch zu den stärksten gehören und mit den Metallen der Niederschläge lösliche Salze bilden. Dagegen sind alle Salze schwächerer Säuren in starker Säuren löslich, und zwar caet. par. um so mehr, je schwächer die Säure ist. So lösen sich die meisten Phosphate leicht in Essigsäure, die Oxalate als Salze einer stärkeren Säure dagegen

nur spärlich, dagegen leicht in Salzsäure. Da indessen die Löslichkeit der Niederschläge in den Säuren nicht nur von diesem Umstande, sondern auch von dem Zahlenwerthe des Löslichkeitsproduktes abhängt, so ist eine grössere Mannigfaltigkeit vorhanden, als nach jenem Umstande allein zu erwarten wäre.

Ganz dieselben Betrachtungen finden Anwendung auf die allerdings selten vorkommende Lösung unlöslicher Salze schwacher löslicher Basen in starken Basen.

Die eben betrachteten Fälle sind nicht die einzigen, wo durch Reagentien unlösliche Niederschläge in Lösung gebracht werden, denn die Ionen können noch andere Schicksale erfahren, als den Uebergang in Wasser oder in nichtdissociirte Säuren oder Basen. Jeder Vorgang, wodurch ein Ion vermindert wird, wirkt wie erwähnt in gleichem Sinne. Um über die Beschaffenheit der möglichen Fälle ein Bild zu geben, seien noch einige Erscheinungen dieser Art discutirt; im speciellen Theile sollen alle derartigen analytisch wichtigeren Reaktionen Erörterung finden.

Thonerde löst sich in Alkalien leicht auf, während sie in Wasser sehr schwer löslich ist. Die wässerige Lösung enthält die Ionen $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ und 3 $(OH)'$, und der Niederschlag ist mit diesen sowie mit nicht dissociirtem gelöstem. Aluminiumhydroxyd im Gleichgewicht. Durch den Zusatz des Kalis bildet sich mit letzterem Kaliumaluminat, AlO_3K_3, dessen Ionen AlO_3''' und 3 $K^{\cdot}$ sind, und von der gefällten Thonerde muss sich ein Theil lösen, um das Gleichgewicht herzustellen. Auch dieses wird durch das Kali in gleicher Weise gestört, und dies wiederholt sich, bis das Kali nicht mehr fähig ist, Aluminiumhydroxyd in Kaliumaluminat zu verwandeln. Hier beruht also die Wirkung darauf, dass das Kation $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ in das Anion AlO_3''' übergeführt wird und somit für das Gleichgewicht verloren geht.

Einfacher noch ist die lösende Wirkung des Ammoniaks auf Kupfer-, Silber-, Nickelsalze u. s. w. Hier erfolgt zu-

nächst die S. 76 erwähnte Fällung des Hydroxyds. Beim weiteren Zusatz vereinigt sich das Metallion mit dem überschüssigen Ammoniak zu einem zusammengesetzten Ion von der allgemeinen Formel $M \cdot n NH^3$; durch das Verschwinden des Metallions wird das Gleichgewicht gestört, es geht neues Hydroxyd in Lösung, dessen Metallion wieder verbraucht wird, und so fort.

Aehnlich erklärt sich die Löslichkeit, welche viele sonst unlösliche Metallverbindungen dem Cyankalium gegenüber zeigen. Ferrohydroxyd wirkt beispielsweise auf Cyankalium unter Bildung von Blutlaugensalz und freiem Kali: $Fe(OH)_2 + 6 KCN = K_4 Fe(CN)_6 + 2 KOH$. Der Vorgang ist der, dass sich das Ferroion mit 6 CN zu dem Anion des Blutlaugensalzes vereinigt, wodurch es in dem Maasse, als Ferrohydroxyd in Lösung geht, immer wieder fortgenommen wird, so dass sich stets neues Hydroxyd lösen muss, bis die der Formel entsprechende Menge umgewandelt ist. Die Lösung enthält keine analytisch nachweisbaren Mengen von Ferroionen, denn sie giebt keine von den Reaktionen, die den Ferrosalzen zukommen.

23. *Complexe Verbindungen.*

Diese letztgenannten Fälle sind dadurch gekennzeichnet, dass von den Ionen des ursprünglichen Salzes eines dadurch zum Verschwinden gebracht wird, dass es als Bestandtheil in eine zusammengesetztere Verbindung eintritt, in welcher es nicht mehr (oder nur in sehr geringem Maasse) die Rolle eines Ions spielt. Derartige Fälle sind nicht selten und haben insofern eine besondere Bedeutung für die analytische Chemie, als bei ihrem Auftreten die gewöhnlichen Reaktionen des fraglichen Jons aufhören, um Anderen Platz zu machen. So haben ammoniakalische Silber- und Kupferlösungen wesentlich andere Reaktionen, als die gewöhnlichen Salze dieser Metalle; im Ferrocyan-

kalium ist durch die üblichen Reagentien kein Eisen nachzuweisen u. s. w.

Man nennt solche Salze, in welchen Elemente, die sonst als Ionen auftreten können, Bestandtheile grösserer Complexe sind, welche das fragliche Ion nicht in nachweisbarem Maasse abscheiden, *complexe Salze.* Man muss von ihnen die gewöhnlichen Doppelsalze, wie Alaun, Kaliummagnesiumsulfat, Carnallit u. s. w. unterscheiden; an diesen sind sämmtliche Reaktionen der Bestandtheile nachweisbar, und die Verbindungen, die in fester Form sich gebildet haben, sind in der Lösung, wenn nicht gänzlich, so doch zum grössten Theil in ihre Bestandtheile, bez. deren Ionen zerfallen. Während daher Doppelsalze keinerlei Aenderungen in dem analytischen Nachweis der Bestandtheil bedingen, thun es die complexen Salze.

Was die analytische Behandlung solcher Fälle betrifft, so hat man zwei Wege. Man stellt entweder die analytischen Eigenschaften der complexen Ionen fest und ermittelt sie, wie einfache Ionen. Oder man zerstört die Complexe durch passende Eingriffe (Erhitzen mit starken Säuren oder Basen oder dergl.) und braucht dann die Untersuchung nur auf die einfachen Ionen zu richten.

Endlich sind noch einige Bemerkungen über die relative Beständigkeit der complexen Ionen zu machen. Diese ist sehr verschieden; während das eisenhaltige Anion des Ferrocyankaliums, $Fe(CN)^6$, sehr beständig ist und deshalb keine einzige Eisenreaktion giebt, sind andere Complexe weniger beständig und geben einzelne Reaktionen der einfachen Ionen. So werden die Salze des complexen Cyansilberions, z. B. das Kaliumsalz $K Ag (CN)^2$, zwar nicht durch Chloride, Bromide und Jodide zerstört — diese Stoffe geben die Silberreaktion nicht —, wohl aber durch Schwefelwasserstoff, bez. Schwefelammonium. Dies zeigt, dass der Complex $Ag(CN)_2'$ theilweise, wenn auch in sehr geringem Grade, in die Ionen Ag und 2 CN' zerfällt. Es

ist also in der Lösung des Kaliumsalzes ein sehr geringer, aber doch endlicher Betrag an Silberionen vorhanden. Dieser reicht nicht aus, um mit den Halogenen das Löslichkeitsprodukt der entsprechenden schwerlöslichen Salze zu ergeben; das sehr viel kleinere Löslichkeitsprodukt des Schwefelsilbers wird aber bei Gegenwart von Schwefelammonium erreicht, und daher scheidet sich Schwefelsilber ab.

Es ist also ganz wohl möglich, dass complexe Verbindungen einzelne Reaktionen der einfachen Ionen geben, und andere nicht; erstere werden immer die *empfindlicheren* sein.

Ganz ähnlich verhalten sich oft die Halogene und die zusammengesetzten Anionen. So sind in solchem Sinne die Sauerstoffsäuren der Halogene, die Halogensubstitutionsprodukte organischer Verbindungen, die sauren Ester der Schwefelsäure und anderer mehrbasischer Säuren complexe Verbindungen, da sie nicht die Reaktionen der genannten einfachen Ionen geben. Doch sind derartige Erscheinungen in diesem Falle so überaus häufig, dass sie dem Bewusstsein der Chemiker ganz geläufig sind und nicht den scheinbar widersprechenden Eindruck machen, wie die relativ selteneren complexen Metallverbindungen.

Weitere Fälle werden im speciellen Theil behandelt werden.

§ 5.

Reaktionen mit Gasentwicklung oder -absorption.

24. *Gasentwicklung.*

Der zweite Fall, dass die Trennung flüssig-gasförmig angestrebt wird, kommt viel seltener in Frage, als die Fällung. Man kann hier zwei entgegengesetzte Operationen

unterscheiden: es sind entweder Flüssigkeiten gegeben, und man führt einen Bestandtheil in ein Gas über, oder es sind gemengte Gase gegeben, und man verwandelt eines derselben in einen flüssigen, resp. festen Stoff.

Für die Entwicklung eines Gases aus einer Flüssigkeit, in welcher es seinen Bestandtheilen nach oder potentiell vorhanden ist, gelten ebenso wie bei Fällungen die Gesetze des heterogenen Gleichgewichts. Nur fehlt die Vereinfachung, welche bei der Fällung eintrat, dass einer der Stoffe von constanter Concentration ist. Zwar kann man das Gas, solange es rein ist und unter constantem Drucke (z. B. dem der Atmosphäre) steht, als einen Stoff von constanter Concentration betrachten. Durch Beimischung eines anderen Gases gelingt es aber leicht, die Concentration oder den Partialdruck auf beliebig kleine Werthe herabzubringen, und in dieser Möglichkeit liegt ein wichtiges analytisches Hilfsmittel.

Bei Gaslösungen treten ebenso wie bei Lösungen fester Stoffe sehr leicht Uebersättigungserscheinungen ein, die bei geringen Graden lange bestehen können, bei erheblichen dagegen sich freiwillig aufheben und dann zu der Erscheinung des Aufbrausens Ursache geben. Das Mittel, sie aufzuheben, besteht in der Berührung mit einem *beliebigen* Gas, ist also allgemeiner, als im Falle der festen Körper. Dort, wo die übersättigte Lösung an ein Gas grenzt, findet eine Diffusion des gelösten Gases in das vorhandene statt, die um so schneller erfolgt, je beträchtlicher der Grad der Uebersättigung ist. Dadurch dient jede in der Flüssigkeit befindliche Gasblase als Hülfsmittel für die Abscheidung weiteren Gases. Man macht hiervon Gebrauch, um die letzten Antheile eines Gases, die sich nicht freiwillig entwickeln, mittelst Durchleitens eines indifferenten Gasstromes der Flüssigkeit zu entziehen.

Die Menge des Gases, welche ohne dies Mittel in der Flüssigkeit zurückbleiben würde, ist proportional dem Druck,

dem Absorptionscoefficienten des Gases in der Flüssigkeit (der mit steigender Temperatur abnimmt) und dem Volum der letzteren. Eine freiwillige Gasentwicklung oder ein Aufbrausen wird nur dann eintreten, wenn die entstandene Menge des gasförmigen Stoffes erheblich mehr beträgt, als die gemäss den oben angegebenen Umständen lösliche Menge. Daher ist es in solchen Fällen, wo nur wenig Gas zu erwarten ist, rathsam, mit möglichst concentrirten Flüssigkeiten und bei erhöhter Temperatur zu arbeiten.

Gase, welche bei der Auflösung in Wasser grösstentheils in Ionen übergehen, lassen sich aus einigermassen verdünnten Lösungen nicht mehr als solche entfernen. Beispiele sind die Halogenwasserstoffsäuren. Um solche Stoffe gasförmig zu erhalten, muss man sie unter Umständen erzeugen, wo die Ionenbildung unmöglich oder doch möglichst eingeschränkt ist, insbesondere bei Abwesenheit von Wasser. Auch die Austreibung von Chlorwasserstoffgas aus wässeriger Salzsäure durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure, deren man sich gelegentlich zur Reinigung der rohen Salzsäure bedient, beruht auf der Rückbildung nicht dissociirten Chlorwasserstoffs gemäss den Auseinandersetzungen auf S. 61.

Dementsprechend sind auch alle Gase, welche sich vollständig aus der wässerigen Lösung entfernen lassen, entweder indifferenter Natur, oder wenn sie sauer oder basisch sind, so geben sie nur schwache Säuren und Basen. Ammoniak und Schwefeldioxyd bezeichnen ungefähr die Grenze dafür. Dieser Gesichtspunkt ist auch massgebend für die Ueberführung vorhandener Stoffe in Gase zum Zweck der Trennung: das entstehende Gas muss möglichst indifferenter Natur sein, denn Ionen sind nicht flüchtig. Eine schwache Dissociation erschwert zwar die Trennung, hebt ihre Möglichkeit aber nicht auf. Denn wenn auch nur der nichtdissociirte Antheil Gasform annimmt und entfernt werden kann, so wird doch durch Verminderung

dieses Antheils das Dissociationsgleichgewicht stets in dem Sinne gestört, dass sich neue nichtdissociirte Substanz auf Kosten der Ionen bildet, bis diese schliesslich verschwunden sind.

25. *Gasabsorption.*

Das umgekehrte gilt für die chemische Absorption eines Gases: man muss trachten, es in den Ionenzustand überzuführen; saure Gase werden somit durch alkalische, basische durch saure Flüssigkeiten zu absorbiren sein. Indifferente Gase durch Absorption aus einem Gemisch zu entfernen, hält viel schwerer, weil alle Reaktionen, bei denen Nichtelektrolyte betheiligt sind, langsamer als die Ionenreaktionen verlaufen. Im Uebrigen ist auch in diesem Falle möglichst ausgiebige Berührung anzustreben, worüber schon früher das erforderliche gesagt worden ist.

Chemische Gasabsorption durch feste Körper findet unter den gleichen Umständen statt. Die wesentliche Rolle der Ionen hierbei tritt durch den Umstand zu Tage, dass mit vollkommen trockenen Substanzen die gewohnten Reaktionen zwischen Gasen allein, sowie zwischen Gasen und festen Körpern auszubleiben pflegen. Eine besondere Vorsicht in dieser Richtung ist bei der Analyse nur selten zu beobachten erforderlich, da die meisten Stoffe bei ihrer Handhabung genug Feuchtigkeit anziehen, damit sich die erforderliche äusserst geringe Menge der Ionen bilden und die Reaktion eintreten kann. Ob diese Erklärung in allen derartigen Fällen zutrifft, ist allerdings bisher noch nicht eingehend genug untersucht worden.

§ 6. Reaktionen mit Ausschütteln.

26. *Einfluss des Ionenzustandes.*

Bei Trennungen mit Hülfe zweier nicht mischbarer Lösungsmittel handelt es sich stets einerseits um wässerige

Lösungen, und man kann sich wiederum die Regel merken, dass *Ionen* die wässerige Lösung ebensowenig in diesem Falle verlassen, wie sie geneigt sind, Gasgestalt anzunehmen. Um also einen Stoff mit Aether, Benzol oder dergleichen aus seiner wässerigen Lösung zu entfernen, muss er in einen Zustand übergeführt werden, in welchem er weder selbst ein Ion, noch auch ein Bestandtheil eines solchen ist.

Bei theilweise dissociirten Körpern gelten gleichfalls die Betrachtungen von S. 82. Der Ausschüttelung unterliegt praktisch nur der nichtdissociirte Antheil, und auf ihn allein bezieht sich der Theilungscoefficient und das S. 39 dargelegte Gesetz. Um also solche Körper möglichst vortheilhaft auszuschütteln, wird man die Umstände so zu regeln suchen, dass der nichtdissociirte Antheil möglichst gross ist. Hierzu dient einerseits möglichste Concentration der wässerigen Lösung, sodann aber ist bei mittelstarken Säuren ein Zusatz von sehr starker Säure z. B. Salzsäure, bei mittelstarken Basen ein Zusatz von Alkali von grossem Nutzen. Denn durch solche Zusätze wird gemäss den Darlegungen auf S. 61 der nichtdissociirte Antheil erhöht, und eine gegebene Menge des zweiten Lösungsmittels entzieht der wässerigen Lösung mehr von dem fraglichen Stoff, als ohne den Zusatz.

Es ist zu erwarten, dass man die Trennungsmethoden durch Ausschütteln, z. B. in Bezug auf Alkaloide noch mehr wird ausbilden können, als es zur Zeit geschehen ist. Insbesondere wird man Unterschiede zwischen starksaurer Lösung (Salzsäure) und schwachsaurer (Essigsäure plus Natriumacetat) machen können, von denen die eine Stoffe zurückhalten wird, welche sich aus der anderen werden ausschütteln lassen.

§ 7. Das elektrolytische Verfahren.

27. *Reaktionen an den Elektroden.*

Verschieden von allen bisher besprochenen Trennungs- und Scheidungsmethoden sind die elektrolytischen, da bei ihnen die chemische Umwandlung und die mechanische Trennung in einen Akt zusammenfällt. Das Verfahren beruht darauf, dass durch die Einwirkung eines elektrischen Stromes die mit positiver Elektricität behafteten Kationen sich im Sinne des positiven Gefälles der elektrischen Spannung, die Anionen im entgegengesetzten Sinne bewegen. Solange diese Bewegungen innerhalb der elektrolytischen Flüssigkeit stattfinden, stehen sie unter dem Gesetze, dass in jedem Raume gleich viel positive und negative Elektricität, also auch äquivalente Mengen positiver und negativer Ionen sich befinden müssen. Denn nach dem Faradayschen Gesetz sind äquivalente Mengen beliebiger Ionen mit gleichen Mengen Elektricität verbunden, die Kationen mit positiver, die Anionen mit negativer. Dadurch wird bewirkt, dass, solange der Strom nur innerhalb der Flüssigkeit verläuft, durch ihn überhaupt keine Trennung hervorgebracht wird; die Ionen verschieben sich zwar gegen einander, aber es tritt in jeden Raum der Flüssigkeit genau so viel von jeder Ionenart wieder ein, als durch den Einfluss des Stromes eben ausgetreten war.

Ganz andere Verhältnisse treten ein, wenn der elektrische Strom veranlasst wird, aus der Flüssigkeit herauszutreten. Wieder kann dies nur so geschehen, dass gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität die Flüssigkeit gleichzeitig verlassen; man nennt die Stelle, an der das erste geschieht, die Kathode, die andere die Anode. Indem die Elektricität aus der Flüssigkeit tritt, muss eine entsprechende Menge der Ionen, an denen sie bisher gehaftet hatte, in den unelektrischen oder Nicht-Ionen-Zustand übergehen. Dies geschieht ausschliesslich an der Stelle,

wo der Austritt der Elektricität aus dem Elektrolyt erfolgt, die elektrolytischen Reaktionen erfolgen daher nur in der Berührungsfläche der Elektroden mit dem Elektrolyt.

Die Art der Vorgänge, welche an den Elektroden erfolgen können, ist nicht immer die gleiche. Der einfachste Fall ist der erwähnte, dass gleichzeitig äquivalente Mengen des Kations und des Anions in den unelektrischen Zustand übergehen. Dies liegt z. B. bei der Elektrolyse des geschmolzenen Chlormagnesiums vor: das Anion ist das Chlor, welches aus dem Ionenzustande, in welchem es im geschmolzenen Salze vorhanden ist, in den Zustand des gewöhnlichen, unelektrischen Chlors übergeht, welches sich an der Anode, die man aus Kohle zu nehmen pflegt, gasförmig entwickelt. An der Kathode geht ganz der gleiche Process mit den Magnesiumionen vor sich: sie gehen in das nichtelektrische Magnesium, d. h. das gewöhnliche Metall über, das sich dort abscheidet.

Die Bedingung, dass in jedem Raumtheil des Elektrolyts gleiche Mengen positiver und negativer Elektricität vorhanden sein müssen, lässt sich aber noch auf andere Weise erfüllen. Wenn an der Stelle, wo infolge des Stromes eine bestimmte Menge negativer Elektricität austreten muss, statt dessen die gleiche Menge positiver Elektricität *eintritt*, so ist die Bedingung gleichfalls erfüllt, da sich allgemein jede Bewegung positiver Elektricität durch eine gleiche entgegengesetzte Bewegung negativer Elektricität ersetzen lässt. Der chemische Vorgang, welcher dem zweiten Falle entspricht, ist aber ein ganz anderer, denn jetzt bleibt das Anion in der Flüssigkeit, und es tritt neu die entsprechende Menge eines Kations dort auf. Man erreicht dieses Resultat, wenn man die Elektrode aus einem Stoff macht, welcher durch die Aufnahme positiver Elektricität in Ionen übergehen kann. Ist z. B. die Anode in dem eben erwähnten Falle aus Eisen oder einem anderen unedlen Metalle, so wird das Chlor nicht den Ionenzustand verlassen, sondern es

wird umgekehrt eine äquivalente Menge Eisen in den Zustand des entgegengesetzten Ions übergehen.

Da man den Uebergang eines Metalls in das entsprechende Kation mit dem Namen der Oxydation, und den entgegengesetzten mit dem Namen der Reduction bezeichnet, so kann man allgemein sagen: die Anode wirkt oxydirend, die Kathode reducirend. Dies trifft auch für die Stoffe zu, welche aus dem unelektrischen Zustande in den negativer Ionen übergehen können, wie Chlor und Jod; auch diese werden an der Kathode reducirt, an der Anode oxydirt.

Endlich ist noch eine dritte Möglichkeit der Reaktion an der Elektrode vorhanden. Die nöthige Aenderung der Elektricitätsmenge kann auch dadurch erfolgen, dass ein Ion in ein anderes übergeht, welches eine grössere oder kleinere elektrische Ladung hat, ohne dass seine chemische Zusammensetzung eine andere ist. Solche Ionen mit verschiedener Ladung und entsprechend verschiedener Werthigkeit kommen insbesondere bei den Metallen vor: so kann Quecksilber und Kupfer ein- und zweiwerthig, Zinn zwei- und vierwerthig, Eisen und Chrom zwei- und dreiwerthig, Thallium und Gold ein- und dreiwerthig auftreten. Dementsprechend geht ein Ferrosalz an der Anode in das Ferrisalz, ein Mercurisalz an der Kathode in ein Mercurosalz über, wenn die Bedingungen solche sind, dass die entstehenden anderswerthigen Ionen beständig sein können.

28. Die Spannungsreihe.

Von diesen verschiedenen Möglichkeiten wird in der Elektroanalyse nur ein beschränkter Gebrauch gemacht, denn diese beschränkt sich zur Zeit fast ausschliesslich auf die erste Reaction, die Ueberführung von Metallionen in den unelektrischen Zustand oder die Ausscheidung gelöster metallischer Elemente im regulinischen Zustande. Hierbei sind folgende Umstände massgebend:

Jedes Metall hat gegen die Lösung irgend eines seiner Salze einen bestimmten Potentialunterschied, welcher bei gegebener Temperatur nur von der Concentration der Metallionen in der Lösung abhängig ist. Dieser Unterschied kann positiv oder negativ sein, dementsprechend kann der Uebergang des Metalls in den Ionenzustand entweder unter Gewinn oder unter Aufwand von Arbeit erfolgen. Das erstere findet bei den leicht oxydirbaren, d. h. leicht in den Ionenzustand übergehenden Metallen statt, hierher gehören die Metalle vom sogenannten positiven Ende der Spannungsreihe, vom Kalium ab bis zum Blei. Umgekehrt erfordert der Uebergang der Metalle vom Blei ab, also des Kupfers, Quecksilbers, Silbers u. s. w. aus dem metallischen in den Ionenzustand Arbeit, und der umgekehrte Uebergang der Ionen in die Metalle findet unter Arbeitsgewinn statt; man nennt daher diese Metalle leicht reducirbar. Stellt man sich daher ein Gemisch aus den Elektrolyten sämmtlicher Metalle vor, auf welches immer grössere und grössere elektromotorische Kräfte wirken, so werden die Metalle nach der Reihe der Spannungsunterschiede abgeschieden werden, welcher zwischen ihnen und ihren Elektrolyten besteht. Es werden die sogenannten edlen Metalle zuerst erscheinen, bei höherer Spannung das Kupfer, dann das Blei, Eisen, Zinn, Cadmium, Zink u. s. w.

29. Einfluss des Wassers.

Bestände dies Gemisch nur aus den metallischen Kationen und den erforderlichen Anionen, so wäre diese Analyse unbegrenzt bis zum Kalium durchzuführen. In wässeriger Lösung tritt aber eine frühere Grenze ein, welche darin liegt, dass auch im Wasser ein Kation vorhanden ist, welches bei einem bestimmten Potential ausgeschieden wird: es ist dies der Wasserstoff. Wenn die Spannung bis zu dem Werthe gestiegen ist, welcher für seine Ausscheidung unter den vorhandenen Umständen erforderlich ist,

so können die auf ihn folgenden Metallionen nicht mehr entladen werden, und die Möglichkeit der elektrolytischen Ausscheidung hat bei diesen Metallen ein Ende.

Die Stellung des Wasserstoffs in der Spannungsreihe ist nun keine so bestimmte, wie die der festen Metalle, was mit seinem gasförmigen Aggregatzustande zusammenhängt. Dieser bedingt die Möglichkeit ungemein bedeutender Uebersättigungserscheinungen, so dass sich bei geeigneter Anordnung die Stellung des Wasserstoffs weit nach der positiven oder Zinkseite verschieben lässt. Thatsächlich hat er unter normalen Verhältnissen seine Stelle in der Nähe des Bleis, und bei der Elektrolyse der Salze aller positiveren Metalle, z. B. des Cadmiums oder Zinks, müsste man an Stelle des Metalls aus wässerigen Lösungen nur Wasserstoff erhalten. Dies geschieht auch, wenn man die Elektrolyse mit einem sehr schwachen Strome führt, so dass die eintretenden Uebersättigungen sich auszugleichen Zeit haben. Vergrössert man aber die Stromstärke, oder genauer, die Stromdichte, d. h. Stromstärke dividirt durch die Elektrodenfläche, so tritt diese Reaktion zurück, und man erhält statt der Elektrolyse des Wassers hauptsächlich die des vorhandenen Metallsalzes. Weiter als bis zum Zink kann man auf diese Weise unter gewöhnlichen Umständen kaum gehen, doch hat Bunsen gezeigt, dass man unter Benutzung besonders grosser Stromdichten aus concentrirten Lösungen in der Wärme auch Baryum und andere Erdalkalimetalle fällen kann. Hierbei ist die Anwendung einer Elektrode aus Quecksilber von besonderem Nutzen, da an der glatten Oberfläche des flüssigen Metalls die Uebersättigung des Wasserstoffs viel höhere Werthe annehmen kann, als an gewöhnlichen festen Elektroden.

Das Potential, bei welchem die Ausscheidung eines bestimmten Metalls erfolgt, ist, wie schon erwähnt, von der Concentration seiner Ionen abhängig, und es muss daher in dem Maasse sich nach der Zinkseite verschieben, je ge-

ringer die Concentration der betreffenden Kationen wird. Für die Concentrationen, welche analytisch in Betracht kommen, ist indessen der Unterschied nicht gross; die Verminderung der Ionenconcentrationen auf den tausendsten Theil des anfänglichen Werthes, welches die Grenze der meisten quantitativen Bestimmungen ist, bedingt im äussersten Falle, bei einwerthigen Metallen, eine Spannungsänderung von 0.17 Volt; in dem Falle eines zweiwerthigen Metalls nur eine halb so grosse. Die zwischen den verschiedenen Metallen bestehenden Unterschiede sind meist viel grösser.

30. Einfluss complexer Verbindungen.

Ganz anders werden die Verhältnisse, wenn die Concentration des Metallions dadurch eine Aenderung erleidet, dass es in eine complexe Verbindung, d. h. eine solche, in welcher es nicht die Reaktionen seiner Ionen zeigt, übergeht. Obwohl wir auch in einem solchen Falle annehmen müssen, dass die Lösung eine gewisse Menge des Metalls im Zustande gewöhnlicher Ionen enthält, so kann dieser Betrag doch unter Umständen ausserordentlich gering sein, so gering, dass er bei weitem alle Grenzen des analytischen Nachweises hinter sich lässt. Dann finden allerdings bedeutende Verschiebungen in der scheinbaren elektrochemischen Stellung des Metalls statt, und zwar ausnahmelos nach der Zinkseite; das Metall verhält sich mit anderen Worten weniger edel. So wird z. B. Gold von dem Sauerstoff der Luft nicht angegriffen, auch nicht, wenn es mit Säuren oder anderen Reagentien in Berührung ist. Eine verdünnte Lösung von Cyankalium greift dagegen das Gold an, wenn die Luft Zutritt hat, ohne Sauerstoffzutritt ist sie ohne Wirkung. Dies rührt daher, dass das Gold mit Cyankalium ein complexes Salz, das Kaliumsalz der Aurocyanwasserstoffsäure, bildet. In den Lösungen dieses Salzes ist das Gold fast ausschliesslich im Zustande der Gruppe $Au(CN)^2$ vorhanden, und die Concentration der Goldionen darin ist

so gering, dass zwischen dem Metall und der Lösung ungefähr der Potentialunterschied besteht, wie zwischen Kupfer und Salzsäure, die etwas Kupfer enthält; in Folge dessen wirkt der Luftsauerstoff auf dies System, wie auf Kupfer in Salzsäure, d. h. das Metall wird unter Aufnahme von Sauerstoff aufgelöst.

31. Zusammenfassung.

In diesen Darlegungen sind die wesentlichsten Umstände enthalten, welche für die analytische Anwendung der Elektrolyse in Betracht kommen. Der wichtigste Vortheil des Verfahrens besteht darin, dass durch den Uebergang der Metallionen in das Metall die *mechanische Abscheidung* des letzteren ohne alle weitere Arbeit, wie Filtriren und dergleichen, stattfindet. Allerdings wird dieser Vortheil nur erreicht, wenn das Metall in Gestalt einer dichten Masse ausfällt, was nicht unter allen Umständen der Fall ist; für die Praxis der Elektroanalyse ist es daher wesentlich, die Verhältnisse zu wissen, unter denen das Metall die gewünschte Form annimmt. Allgemeines lässt sich hierüber zur Zeit noch nicht sagen, und man ist hier noch auf die empirische Ermittelung der vortheilhaften Bedingungen angewiesen. Ferner erfolgt die Abscheidung an einer vorher bestimmten Stelle, nämlich an der Kathode; man kann also den gesuchten Stoff zwingen, sich aus einer beliebig grossen Flüssigkeitsmasse an einen bestimmten Punkt hinzugeben, und erspart sich dadurch die Behandlung der gesammten Flüssigkeitsmasse durch Filtriren und dergl. Endlich bedürfen die elektrolytischen Vorgänge, wenn einmal die erforderlichen Bedingungen hergestellt sind, bis zu ihrer Beendigung keine Arbeit oder Aufsicht, wodurch das Ergebniss der Analyse in viel geringerem Grade von der Geschicklichkeit des Arbeitenden abhängig gemacht wird, als bei den gewöhnlichen mechanischen Methoden.

Die Elemente, welche bisher in der Elektroanalyse

methodisch behandelt worden sind, beschränken sich fast ausschliesslich auf die Schwermetalle; die Leichtmetalle nehmen in der elektrochemischen Spannungsreihe eine Stelle ein, welche vom Wasserstoff zu weit entfernt ist, als dass man ihre elektrolytische Abscheidung aus wässeriger Lösung bequem bewerkstelligen könnte. Die meisten Metalle scheiden sich an der Kathode aus; doch ist zu bemerken, dass die Metalle, welche elektrisch leitende Hyperoxyde zu bilden vermögen, namentlich Mangan und Blei, sich sehr gut in dieser Gestalt an der Anode ausscheiden lassen, wie das schon vor vielen Jahren von Becquerel gezeigt worden ist.

32. Die Trennung.

Die quantitative *Trennung* der Metalle auf elektrolytischem Wege beruht auf den eben erörterten Unterschieden der Spannung, welche zur Ausscheidung im metallischen Zustande erforderlich sind. Man kann entweder dadurch, dass man gewisse vorhandene Metalle in complexe Verbindungen überführt, deren Fällungsspannung sehr hoch liegt, diese an der Ausscheidung unter den gewöhnlich eingehaltenen Bedingungen verhindern; dies ist das bisher gewöhnlich benutzte Verfahren. Oder man kann auch von vornherein eine *bemessene* elektromotorische Kraft anwenden, welche höher ist, als die zur Fällung des edelsten der vorhandenen Metalle erforderliche Spannung, aber niedriger, als die Zersetzungsspannung der folgenden Metalle. Auf Grund des Umstandes, dass die Beständigkeit und daher auch die Zersetzungsspannung der complexen Salze, welche verschiedene Metalle unter gleichen Umständen bilden, häufig sehr verschieden sind, kann man häufig die Bedingungen weit genug variiren, um die vortheilhaftesten Verhältnisse zu wählen.

Auf die Trennung von Hologenen ist das Prinzip der bemessenen elektromotorischen Kräfte gleichfalls anwendbar; doch ist mir keine Anwendung bekannt.

§ 8. Ein Gesetz über stufenweise Reaktionen.

In vielen Fällen ist das Ergebniss einer chemischen Reaktion nicht eindeutig, sondern es können unter gegebenen Verhältnissen mehrere Ergebnisse eintreten. Diese stehen untereinander stets in dem Verhältniss, dass zwischen ihnen auch die Möglichkeit der Umwandlung besteht, so dass man alle einzelnen Formen, die sich aus dem gegebenen Anfangszustande bilden können, schliesslich in eine Reihe ordnen kann, die mit dem Anfangszustande beginnt, und in der dann alle weiteren möglichen Zustände nach Maassgabe ihrer geringeren und grösseren Beständigkeit auftreten. In einer solchen Reihe würde eine freiwillige Umwandlung nur in einem Sinne, von der weniger beständigen Form zu der beständigeren eintreten können, nie aber im entgegengesetzten Sinne.

Man kann nun die Frage aufstellen, welche von den möglichen Formen erreicht wird, wenn man z. B. die unbeständigste Anfangsform durch irgend einen Vorgang erzeugt und nun der freiwilligen Umwandlung überlässt. Man sollte glauben, dass die unter den gegebenen Verhältnissen beständigste Form, also die letzte in der erwähnten Reihe entstehen müsste. Die Beobachtung lehrt, wie das von verschiedenen Forschern in einzelnen Fällen, und dann von mir allgemein ausgesprochen worden ist*), dass nicht die beständigste Form unter solchen Umständen zuerst aufgesucht wird, sondern im Gegentheil die unbeständigste, die noch möglich ist, oder mit anderen Worten die nächstliegende in der Reihe der Beständigkeit.

Beispiele für den Satz finden sich überall. So wird durch Fällungsreaktionen stets zunächst eine übersättigte Lösung erzeugt, S. 69, die dann erst später, zuweilen nach längerer Zeit, z. B. bei der Fällung der Kalisalze durch

*) Zeitschr. f. phys. Chemie, 22, 306. 1897.

Weinsäure, die feste Form entstehen lässt. Wenn mehrere feste Formen möglich sind, so bildet sich zunächst die unbeständigere und löslichere; darum fallen die Niederschläge in dem ersten Augenblick fast alle amorph aus, und wenn man sie sofort abfiltriren wollte, würde man erhebliche Mengen des zu fällenden Stoffes in der Lösung lassen. Wird Quecksilberchlorid durch Zinnchlorür gefällt, so fällt nicht metallisches Quecksilber aus, welches das letzte Stadium der Reaktion darstellt, sondern wie gross auch der Ueberschuss des Reductionsmittels ist, es fällt zunächst immer Calomel. Ebenso bilden sich bei der Einwirkung der Oxydationsmittel auf oxydirbare Stoffe nicht sofort die Produkte der vollständigen Oxydation, sondern die Zwischenstufen, selbst wenn diese schneller oxydirbar sind, als die ersten. Ein bekanntes Beispiel ist die Oxydation des Alkohols durch Chromsäure, welche zuerst Aldehyd giebt, obwohl dieser weit oxydirbarer ist, als der Alkohol selbst, indem er sich mit dem Luftsauerstoff verbinden kann, was der Alkohol ohne Ferment oder Katalysator nicht thut.

Die Wirksamkeit dieses Gesetzes bedingt, dass die analytischen Reaktionen, obwohl sie in der Lösung meist schnell verlaufende Ionenreaktionen sind, eine erhebliche Zeit erfordern, wenn sie in quantitativer Genauigkeit durchgeführt werden sollen. Die Nothwendigkeit, den Schüler dazu anzuhalten, dass er sich die erforderliche Zeit bei seiner Arbeit nimmt, ist jedem Lehrer bekannt, ebenso wie die Abneigung des Anfängers, so zu verfahren. Mit der Einsicht in die Ursache dieser Regel, die vorstehend auseinandergesetzt worden ist, wird der Lehrer seinen Schüler wirksamer in dieser Hinsicht beeinflussen können, wie auch der Schüler sich leichter einer Regel fügt, deren Grund er begreift.





Fünftes Kapitel.

Die Messung der Stoffe.

1. Allgemeines.

MIT der Erkennung des Stoffes, welche häufig nicht ohne vorhergegangene Trennung ihrer Bestandtheile ausführbar ist, schliesst die Aufgabe der qualitativen Analyse ab. Soll aber ausserdem noch die Frage beantwortet werden, *wie viel* von jedem Stoff vorhanden ist, so stellt sich eine neue Aufgabe ein, die *Messung* der Stoffmenge.

Der Messung der Stoffe hat ebensowenig wie dem Erkennen derselben die Trennung stets nothwendig vorauszugehen; vielmehr kann man häufig die Menge eines Stoffes ermitteln, während er den Bestandtheil eines Gemisches ausmacht. Eine sehr häufig vorkommende Aufgabe der quantitativen Analyse geht sogar dahin, den Gehalt der vorgelegten Probe an einem bestimmten Stoffe allein, ohne Rücksicht auf die anderen vorhandenen Stoffe zu bestimmen. Es sind daher die Methoden gesondert zu betrachten, welche die Mengenbestimmung nur nach vorgängiger Trennung, und die, welche sie ohne Trennung ermöglichen.

Damit ein Stoff bequem und genau messbar ist, muss er gewisse Bedingungen erfüllen. Soll er beispielsweise gewogen werden, so muss er an der Luft unveränderlich, nicht wasseranziehend sein, und womöglich Rothglühhitze ohne

chemische Aenderung ertragen können. Es ist offenbar, dass von den existirenden Stoffen nur wenige diesen Bedingungen genügen werden. Diesem Umstande gegenüber macht man in der analytischen Chemie den weitgehendsten Gebrauch von dem Gesetz der constanten Massenverhältnisse. Man führt eine zur Messung ungeeignete Verbindung in eine andere über, welche die verlangten Eigenschaften besitzt, und berechnet die Menge der ersteren aus der gemessenen Menge der letzteren nach dem Gesetz, dass die Menge des ursprünglichen Stoffes zu der des umgewandelten in einem constanten Verhältniss steht. Dieses Verhältniss lässt sich nach dem Gesetz der Verbindungsgewichte berechnen, demzufolge alle chemischen Verbindungen zwischen beliebigen Elementen nach Massgabe bestimmter, jedem Element individuell zukommender Relativzahlen erfolgt, die man die Atomgewichte nennt. Die Summe der Atomgewichte der Verbindung ist ihr Verbindungsgewicht, und das Verhältniss der Verbindungsgewichte zweier Stoffe, von denen einer aus dem anderen hergestellt werden kann, ist das Verhältniss der Gewichte, in welchem die verbrauchte Menge des ersteren Stoffes zur entstandenen des zweiten Stoffes steht.

Daher lässt sich aus der Kenntniss der Atomgewichte der Elemente und der Formelgleichung für die fragliche Umwandlung stets der Coefficient berechnen, welcher die Menge des reinen Stoffes auf die des Umwandlungsproduktes reducirt und umgekehrt.

Es ist nicht nothwendig, dass in dem Umwandlungsprodukt überhaupt irgend ein Bestandtheil des ursprünglichen Körpers vorhanden ist. So kann man die Menge Salzsäure, welche in einer Lösung enthalten ist, berechnen, wenn man diese auf überschüssigen Marmor einwirken lässt, das entstandene Kohlendioxyd ohne Verlust in Barytwasser leitet, und das gefällte Baryumcarbonat zur Wägung bringt. Gemäss den Gleichungen

$$2\,HCl + CaCO_3 = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

weiss man, dass aus zwei HCl ein $BaCO_3$ geworden ist, und kann somit den Umrechnungsfactor gemäss den Formelgewichten $2HCl = 72.92$ und $BaCO_3 = 197.04$ berechnen; $\frac{72.92}{197.04} = 0.3701$ ist der Coefficient, mit welchem die Menge des Baryumcarbonats zu multipliciren ist, um die des Chlorwasserstoffes zu ergeben.

Was für die Wägung gilt, lässt sich auf jede andere Art der Mengenbestimmung in gleicher Weise anwenden. Hierdurch entsteht eine sehr grosse Mannigfaltigkeit der Messmethoden. Im folgenden soll stets vorausgesetzt sein, dass gegebenenfalls von dem Verfahren der Umwandlung Gebrauch gemacht ist. Für die Anwendung derselben kommt wesentlich in Betracht, dass die vorzunehmenden Umwandlungen leicht und vollständig erfolgen; wo nöthig, muss an gewogenen Mengen des Ausgangsmaterials die Uebereinstimmung des theoretischen Factors mit dem empirischen controlirt werden, und alle Methoden, welche dieser Bedingung nicht entsprechen, bei denen also Nebenreaktionen eintreten, müssen als verdächtig angesehen und verworfen, resp. nur in Ermangelung einer besseren Methode angewendet werden.

2. *Reine Stoffe.*

Sind die Stoffe getrennt, so ist die einfachste und zuverlässigste Mengenbestimmung die *Wägung*. Durch die Waage bestimmen wir unmitttelbar nur die Kraft, mit welcher das gewogene Objekt zur Erde hin strebt. Da wir aber wissen, dass dieser Kraft die Masse des Objekts proportional ist, so geht die Wägung in eine Massenbestimmung über. Der Masse sind ihrerseits wieder die anderen mit der Menge veränderlichen Eigenschaften, insbesondere das Volum und

der chemische Energieinhalt proportional, so dass das, was man unter der *Substanzmenge* versteht, durch eine Wägung allerdings sachgemäss gemessen wird.

An die Stelle der Wägung kann die Messung anderer Eigenschaften treten, welche der Masse proportional sind. Als solche bietet sich in erster Linie das *Volum* dar, dessen Messung häufig sehr viel einfacher, und zuweilen auch genauer erfolgen kann, als die Wägung.

Bei *Gasen* ist die Volummessung der Wägung im Allgemeinen vorzuziehen, weil hier das Gewicht nur einen kleinen Bruchtheil von dem Gewicht der unvermeidlichen Gefässe ausmacht, so dass die Wägungsfehler einen sehr grossen Einfluss gewinnen. Man pflegt den grossen Einfluss von Druck und Temperatur durch Umrechnung auf Normalwerthe derselben 0° und 76 cm Quecksilber zu eliminiren vermöge der Formel

$$v_0 = \frac{p\,v}{76\,(1+0.003670t)},$$

in welcher der Druck p in Centimetern Quecksilbersäule einzusetzen ist. Aus dem reducirten Volum v_0 erhält man das Gewicht durch Multiplication mit dem Gewicht der Volumeinheit des Gases. Bei genauen Rechnungen hat man darauf zu achten, dass 76 cm Quecksilbersäule keine vollständige Definition des Normaldruckes ist, da der so bestimmte Druck noch von der Intensität der Schwere abhängt. Es ist mit anderen Worten das Gewicht der reducirten Volumeinheit der Gase von der geographischen Breite und der Meereshöhe abhängig. Es wäre daher vernünftiger, diese veraltete Definition des Normaldruckes aufzugeben, und auf absolutes Mass für ihn überzugehen.

Die Bestimmung von *Flüssigkeitsmengen* aus dem Volum verlangt wegen der geringen Compressibilität der Flüssigkeit und der geringen Aenderungen des Luftdruckes keine Rücksichtnahme auf diesen, sondern nur die Berücksichtigung der Temperatur. Für letztere giebt es allerdings

kein allgemeines Gesetz; die Wärmeausdehnung jeder Flüssigkeit muss besonders bestimmt werden. Für die Messung in Gefässen kommt im übrigen nur die scheinbare Ausdehnung durch die Wärme, d. h. der Unterschied zwischen der Ausdehnung der Flüssigkeit und der des Gefässes in Betracht. Man reducirt mittelst dieses Werthes, der bekannt sein muss, das beobachtete Volum auf die Temperatur, für welche die Dichte bemessen ist, oder bestimmt die Dichten bei den verschiedenen vorkommenden Temperaturen; das Produkt aus Dichte und Volum giebt dann das Gewicht.

Bei festen Körpern kommt eine Volummessung zum Zweck der Gewichtsbestimmung wohl nie zu analytischer Anwendung, da die Fähigkeit, einen gegebenen Hohlraum auszufüllen, welche die Volumbestimmung bei den beiden anderen Aggregatzuständen so bequem macht, hier nicht vorhanden ist. Die gelegentlich gemachten Versuche, die Mengen von Niederschlägen ohne Auswaschen zu ermitteln, indem man einmal das mittlere specifische Gewicht von Niederschlag plus Flüssigkeit, sodann das der Flüssigkeit ohne Niederschlag bestimmt, kommen im Prinzip auf eine Volumbestimmung heraus. Die Anwendung ist an der Ungenauigkeit der erhaltenen Resultate gescheitert; diese aber rührt daher, dass die in die Rechnung eingehende Dichte der Niederschläge veränderlich und durch Adsorption in uncontrollirbarer Weise beeinflusst ist.

3. Binäre Gemenge.

Mengenbestimmungen in homogenen binären Gemengen, deren Bestandtheile beide der Art nach bekannt sind, insbesondere von Lösungen, lassen sich stets ausführen, ohne dass eine Trennung erforderlich ist. Zu diesem Zwecke braucht man nur von irgend einer Eigenschaft, welche für beide Bestandtheile verschiedene Werthe hat, die Beträge für eine genügende Anzahl bekannter Gemenge zu ermitteln,

so dass man die Zwischenwerthe interpoliren kann; aus dem am Gemenge beobachteten Werth dieser Eigenschaft lässt sich dann die Zusammensetzung unter Benutzung jener Bestimmungen entnehmen.

Das Gesetz, nach welchem die Zahlenwerthe der fraglichen Eigenschaft von der Zusammensetzung abhängen, braucht für diesen Zweck nicht in geschlossener mathematischer Form bekannt zu sein. Vielmehr genügt die empirische Zusammenfassung der Zahlen durch eine beliebige Interpolationsformel, oder noch ausgiebiger und bequemer durch eine Curve, deren Abscissen das Mengenverhältniss (z. B. in Prozenten der Gesammtmenge), deren Ordinaten die Zahlenwerthe der fraglichen Eigenschaft darstellen. Man erhält auf diese Weise im Allgemeinen eine irgendwie geformte Curve, in einigen Fällen aber auch eine Gerade, welche die Ordinatenwerthe, die den reinen Stoffen zukommen, verbindet. Der letzte Fall ist ein Ausdruck der Thatsache, dass durch den Mischungsvorgang kein Umstand eingetreten ist, welcher auf die individuellen Eigenschaftswerthe der beiden Bestandtheile irgend einen Einfluss geübt hat; es ist, wie man sich ausdrücken kann, die Eigenschaft des Gemenges einfach die Summe der Eigenschaft seiner Bestandtheile, oder die Eigenschaft verhält sich additiv.

Da auch die nicht rein additiven Eigenschaften doch eine mehr oder weniger grosse Annäherung dazu zeigen, so ist es häufig zweckmässig, die Interpolationscurve nicht auf die Eigenschaftswerthe selbst, sondern auf deren Abweichung vom additiven Verhalten zu beziehen; die Ergebnisse werden alsdann bedeutend genauer.

Ein additives Verhalten ist, wie erwähnt, bei flüssigen Gemengen selten, bei Gasen dagegen allgemein. Man kann daher die Zusammensetzung binärer Gasgemenge aus der Messung jeder beliebigen specifischen Eigenschaft ableiten, für welche allein die Werthe an den reinen Bestandtheilen

bekannt sind. Aus technischen Gründen dient hierzu am ehesten das specifische Gewicht.

Die Bestimmungen des Mengenverhältnisses aus der Messung einer gegebenen Eigenschaft fällt um so genauer aus, je genauer einerseits die Messung selbst, und je grösser andererseits der Unterschied zwischen den Werthen ist, welche den beiden Bestandtheilen einzeln zukommen. In dieser Beziehung ist als günstiger Fall der Grenzfall zu bezeichnen, in welchem der Werth für den einen Bestandtheil gleich Null wird, oder die fragliche Eigenschaft überhaupt nur dem einen von beiden Bestandtheilen zukommt. Alsdann ist der gemessene Eigenschaftswerth nahezu oder auch genau ein Mass für die verhältnissmässige Menge des Stoffes, dem die Eigenschaft zukommt. Solche Eigenschaften, die man als *specielle* den andern, *allgemeinen* gegenüber stellen kann, sind beispielsweise die Drehung der Polarisationsebene des Lichtes, die Farbe, die elektrische Leitfähigkeit und andere mehr; sie sind alle besonders zu Gehaltsbestimmungen geeignet und werden vielfach für diesen Zweck verwendet.

Die allgemeinen Eigenschaften, welche einen endlichen Werth für alle Stoffe besitzen, gestatten, wie erwähnt, unter sonst gleichen Verhältnissen keine so genaue Gehaltsbestimmung, weil bei ihnen der Gehalt (annähernd oder genau) nur mit dem *Unterschiede* des Werthes des Gemenges gegen den des reinen Bestandtheils parallel geht. Wenn trotzdem auch diese Eigenschaften vielfältige Anwendung erlangen, so ist das davon abhängig, wie leicht und wie genau sie sich messen lassen.

Unter den allgemeinen Eigenschaften steht oben an das *specifische Gewicht*, welches einerseits eine sehr genaue Messung mittelst des Pyknometers, andererseits eine sehr schnell und leicht auszuführende Messung mittelst der Senkwaage gestattet. Da hier der Fall, dass die Eigenschaft rein additiv ist (S. 102) so gut wie nie eintritt (wässerige

Lösungen geben besonders grosse Abweichungen), so hat für jeden Stoff eine Messungsreihe über das benutzte Gebiet vorauszugehen, auf deren Ergebnisse hin die Interpolation auszuführen ist. Die Temperatur hat einen sehr messbaren Einfluss auf das specifische Gewicht, und muss sorgsam berücksichtigt werden; am zweckmässigsten ist daher das Arbeiten bei einer ganz bestimmten Temperatur.

Von den anderen allgemeinen Eigenschaften soll noch der Brechungscoefficient genannt werden, welchem ein ebenso grosses Anwendungsgebiet zukommt, wie dem specifischen Gewicht. Nur ist seine Messung weit weniger bequem oder weniger genau auszuführen. Weitere Hilfsmittel sind: Siedepunkt oder Dampfdruck, Schmelzpunkt, Ausdehnungscoefficient, innere Reibung, elektrische Leitfähigkeit u. s. w.

4. Indirekte Analyse.

Neben dem physikalischen, auf der Messung von Eigenschaftswerthen beruhenden Verfahren zur Mengenbestimmung in binären Gemischen giebt es noch das chemische Verfahren, bei welchem das Gemisch nach Feststellung seines Gewichtes in ein anderes Gemisch oder einen einheitlichen Stoff verwandelt wird. Aus der dabei auftretenden Gewichtsveränderung lässt sich in ganz ähnlicher Weise, wie eben dargelegt wurde, auf die Zusammensetzung des Gemisches schliessen, wobei die Beziehung zwischen der Gewichtsveränderung und der Zusammensetzung eine einfach lineare ist, da dies Gewicht eine streng additive Eigenschaft ist.

Haben wir beispielsweise ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium, so können wir seine Zusammensetzung bestimmen, indem wir die Chloride in die Sulfate verwandeln. Aus den Atomgewichten berechnen wir, dass 1 g Chlornatrium 1·2147 Sulfat giebt, während Chlorkalium nur 1·1683 liefern kann; ein Gemenge von beiden Salzen muss einen zwischenliegenden Werth ergeben. Sei dieser Werth

1·2015, so wird $\frac{1{\cdot}2147-1{\cdot}2015}{1{\cdot}2147-1{\cdot}1683} = 0{\cdot}285$ den Bruchtheil an Chlorkalium darstellen, welcher im Gemenge vorhanden ist.

Nach dem gleichen Prinzip lassen sich noch zahlreiche Schemata der indirekten Analyse entwerfen. Das Verfahren hat neben seiner Bequemlichkeit den Nachtheil, die Versuchsfehler mehr oder weniger stark zu multipliciren. Bei dem oben gegebenen, ungünstig gewählten Beispiel ist der ganze Gewichtsunterschied, in dem sich die Resultate bewegen können, 0·0464 g auf 1 g der ursprünglichen Substanz; ein Wägefehler erhält also den 22fachen Einfluss auf das Endresultat. Kommt man daher in die Lage, die indirecte Analyse anwenden zu müssen, so ist das Verfahren vor allen Dingen so zu wählen, dass der Gewichtsunterschied (oder allgemein der Eigenschaftsunterschied) für die Umwandlungsprodukte der beiden einzeln genommenen Bestandtheile so gross als möglich ausfällt.

An die Stelle der direkten Wägung kann die Mengenbestimmung mittelst physikalischer oder chemischer Methoden treten. Das Prinzip des Verfahrens bleibt dabei das gleiche.

5. *Tertiäre und zusammengesetztere Gemenge.*

Mengenbestimmungen in zusammengesetzteren Gemischen lassen sich ohne vorgängige Trennung ausführen, wenn für den zu messenden Stoff eine *specielle Eigenschaft* (S. 103) vorhanden ist, aus deren Messung auf die Menge des entsprechenden Stoffes geschlossen werden kann. Doch muss der Anwendung eines solchen Verfahrens stets eine Untersuchung vorangehen, ob das Verhältniss zwischen dem Werth der fraglichen Eigenschaft und der Menge des Stoffes durch die vorhandenen anderen Stoffe nicht eine Aenderung erfährt. So wäre es ganz falsch, aus der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung von Chlornatrium in einem Gemenge von Wasser und Alkohol den Gehalt an

diesem Salz gemäss einer mit einer rein wässerigen Lösung erhaltenen Tabelle berechnen zu wollen. Denn obwohl der Alkohol selbst ein Nichtleiter ist, beeinflusst er doch bedeutend die Leitfähigkeit der Lösungen, zu denen er gesetzt wird, so dass die Beziehung zwischen dieser Eigenschaft und dem Gehalt eine ganz andere wird.

Nur in solchen Fällen, wo keiner der übrigen anwesenden Stoffe einen solchen Einfluss ausübt, lässt sich das Verfahren mit Vortheil verwenden. Denn wenn es auch möglich ist, den Einfluss des fremden Stoffes seinerseits zu ermitteln und zu tabellieren, so setzt doch die Anwendung einer solchen Tabelle, abgesehen von der unverhältnissmässig grösseren Arbeit, die ihre Aufstellung verursacht, die Kenntniss der Menge jenes fremden Stoffes voraus, und erfordert somit häufig eine besondere Analyse in Bezug auf ihn.

Fälle, in denen das Verfahren praktisch anwendbar ist, sind somit nicht eben häufig, und da fast niemals eine *vollständige* Unabhängigkeit der fraglichen speziellen Eigenschaft von fremden Stoffen vorhanden ist, so sind die Methoden auch nicht sehr genau. Beispiele sind die Bestimmung des Rohrzuckers aus dem optischen Drehvermögen der Lösung, und die verschiedenen colorimetrischen Analysen. Doch sind gerade im letzteren Falle wiederholt grobe Irrthümer dadurch begangen worden, dass die Voraussetzung von der Einflusslosigkeit fremder Stoffe ohne genügende Prüfung stillschweigend gemacht geworden ist, während thatsächlich erhebliche Einflüsse bestanden haben.

6. *Titrirmethoden.*

Weit zuverlässiger und mannigfaltiger, als die physikalischen Methoden zur Analyse zusammengesetzterer Gemische in Bezug auf einen Bestandtheil, sind die chemischen. Sie beruhen auf dem Prinzip, dass man den fraglichen Stoff durch einen passenden Zusatz einer chemischen Re-

aktion unterwirft, derart, dass man entweder den vollständigen Verbrauch des ursprünglichen Stoffes, oder den ersten Ueberschuss des Zusatzes an irgend einem auffallenden Zeichen erkennen kann. Die Bedingung, dass keiner von den übrigen anwesenden Stoffen einen Einfluss üben darf (S. 105), lässt sich hier gegenüber den möglichen chemischen Vorgängen meist viel leichter beurtheilen und einhalten, wodurch diese Methoden einer ungemein ausgedehnten Anwendung fähig sind. Die Mengenbestimmung beruht bei diesen Methoden auf der Messung der Menge des Reagens, welche man zu der Versuchsflüssigkeit fügen muss, bis der fragliche Stoff eben vollkommen umgewandelt ist. Die Menge des Reagens wird am bequemsten nach dem Volum der verbrauchten Lösung desselben (deren Gehalt bekannt sein muss) bestimmt. Doch ist dies keine wesentliche Eigenthümlichkeit der Methode, denn insbesondere für genauere Messungen ist nicht selten die Volumbestimmung der Reagenslösung durch die Wägung ersetzt worden, deren Ergebnisse insbesondere von dem Einfluss der Temperatur unabhängig sind.

Die Titrirmethoden lassen sich in zwei Gruppen theilen, nämlich solche, bei denen das Verschwinden des ursprünglichen Stoffes die Enderscheinung abgiebt, und solche, bei denen der Ueberschuss des Reagens diesen Dienst leisten muss. Bei den Methoden der zweiten Gruppe zeigt sich noch eine Verschiedenheit insofern, als in einigen Fällen der Ueberschuss des Reagens unmittelbar sichtbar wird, während in anderen dieser Ueberschuss erst durch einen zugesetzten Hilfsstoff, den *Indikator*, sichtbar gemacht werden muss.

Ein Beispiel aus der ersten Gruppe ist die jodometrische Analyse. Durch die Reaktion

$$2\,J + 2Na_2S_2O_3 = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$$

wird das stark gefärbte freie Jod in Jodnatrium, oder genauer in farblose Jodionen übergeführt. Man setzt daher

von einer Thiosulfatlösung bekannten Gehaltes so viel zu, bis eben die gelbbraune Färbung des freien Jods verschwunden ist. Der Uebergang lässt sich noch sichtbarer machen, wenn man das Jod vorher durch Zusatz von Stärke in die dunkler gefärbte Jodstärke übergeführt hat.

Ein Beispiel aus der zweiten Gruppe ist die Bestimmung des Eisens mit Kaliumpermanganat. Letzteres wird, so lange Ferrosalz vorhanden ist, in farblose Verbindungen, Manganosalz und Kaliumsalz übergeführt. Hört dieser Prozess durch den Verbrauch des Ferrosalzes auf, so bleibt die rothe Färbung des Permanganats bestehen und zeigt das Ende der Analyse an.

Diese Methode ist offenbar nur anwendbar, wo das Reagens irgend ein auffallendes Kennzeichen, hier die rothe Farbe, hat, welches bei der Reaktion verschwindet. Ist ein solches nicht vorhanden, so hat die Indikatormethode einzutreten.

Das typische Beispiel für die Indikatormethode ist das alkalimetrische und acidimetrische Verfahren, durch welches die Mengen von Basen oder Säuren, genauer gesprochen die Mengen an Hydroxyl oder Säurewasserstoff in einer Lösung ermittelt werden. Da diese Stoffe keine unmittelbar sichtbaren Zeichen ihrer Anwesenheit geben, so setzt man einen Farbstoff z. B. Lakmus hinzu, dessen Farbe davon abhängt, ob in der Flüssigkeit Hydroxyl- oder Wasserstoffionen überschüssig sind. So giebt Lakmus mit Alkali ein blaues Salz, sowie aber Säure im kleinsten Ueberschuss vorhanden ist, geht der Lakmusfarbstoff in die freie Säure über, welche gelbroth gefärbt ist.

Statt der Farbänderung kann auch das Entstehen oder Verschwinden eines Niederschlages oder sonst eine augenfällige Erscheinung benutzt werden. Verträgt sich der Indikator nicht mit der Untersuchungsflüssigkeit, so bringt man Tröpfchen desselben auf eine passende Unterlage (einen weissen Porzellanteller bei Farbreaktionen) und fügt

nach stufenweisem Zusatz des Reagens von der Untersuchungsflüssigkeit kleine Mengen zum Indikator, bis die vom Ueberschuss des Reagens herrührende Reaktion auftritt.

Den Gehalt der bei der Maassanalyse benutzten Lösungen regelt man seit F. Mohr in der Art, dass ein Aequivalentgewicht des Reagens in Grammen zu einem Liter Flüssigkeit oder einem ganzen Multiplum eines Liters aufgelöst wird. Dadurch geben die verbrauchten Cubikcentimeter der Lösung gleichzeitig die der Reaktionsformel entsprechenden Mengen der zu messenden Substanz in Milligramm-Aequivalenten (resp. einem Submultiplum davon) an, und die Rechenarbeit wird auf ein Minimum beschränkt. Nur in einzelnen Fällen, wo sehr zahlreiche Analysen gleicher Art auszuführen sind, insbesondere bei technischen Betrieben, stellt man wohl auch die Lösungen so ein, dass ein cbcm des Reagens ein, zehn oder hundert Milligramm, oder sonst eine runde Menge des zu bestimmenden Stoffes anzeigt.



ZWEITER THEIL.

ANWENDUNGEN.



UM die im ersten Theil gegebenen Gesetze und Regeln zu lebendigerer Anschauung zu bringen und die Art ihrer Anwendung zu erläutern, habe ich nachstehend eine Reihe von Stoffen in Bezug auf ihre analytischen Eigenschaften behandelt. Ich habe mir dabei nicht die Aufgabe gestellt, analytische Chemie als solche dem Anfänger zu lehren. Vielmehr lässt sich absehen, dass das Eindringen der eben erst gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse in den Anfangsunterricht des chemischen Practicums noch eine erhebliche Zeit wird auf sich warten lassen [1]; bis dahin ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass der Leser dieses Buches nicht sowohl die Absicht haben wird, analytische Chemie daraus zu lernen, als vielmehr das praktisch Gelernte in Bezug auf seine wissenschaftliche Begründung einer vertiefenden Betrachtung zu unterziehen, um es dadurch freier und sicherer anwenden zu können. Für diesen Zweck ist eine Vollständigkeit des Materials nicht erforderlich, und daher auch nicht angestrebt worden; nur habe ich Acht darauf gegeben, von den typischen und charakteristischen Fällen keinen unberücksichtigt zu lassen.

---

[1] Erfreuliche Ergebnisse bezüglich der Einführung sind mir inzwischen (1894—97) mehrfach mitgetheilt worden.

Die Eintheilung des Gegenstandes ist die übliche nach den analytisch sich ergebenden Gruppen. Als wesentlich neu, und wie mir scheint unmittelbar auf den Unterricht übertragbar möchte ich die Berücksichtigung des Ionenzustandes betonen, welchen das zu suchende Element annehmen kann. Hält man den schon früher[1] betonten Gesichtspunkt fest, dass die analytischen Reaktionen mit ganz wenigen Ausnahmen *Ionenreaktionen* sind, so ergiebt sich alsbald eine ausserordentlich erleichterte Uebersicht über die Thatsachen der analytischen Chemie, deren praktischer Brauchbarkeit sich auch der nicht verschliessen wird, der in der elektrolytischen Dissociationstheorie eine bedenkliche und tadelnswerthe Neuerung sieht.

---

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie, 3, 596. 1889.





Sechstes Kapitel.

Das Wasserstoff- und das Hydroxylion.

1. Säuren und Basen.

VERBINDUNGEN, deren wässerige Lösungen Wasserstoff als Ion enthalten, nennt man Säuren, solche die Hydroxyl enthalten, Basen. Man erkennt sie qualitativ an den Farbänderungen, welche sie bei gewissen Farbstoffen hervorrufen, und benutzt die gleichen Reaktionen als Indikator bei der maassanalytischen quantitativen Bestimmung des Wasserstoffions oder der Säuren und des Hydroxylions oder der Basen.

Damit ein Farbstoff als Indikator brauchbar sei, muss er entweder saurer oder basischer Natur sein, und muss im nicht dissociirten Zustande eine andere Farbe haben, als im Ionenzustande. Ferner darf er keine starke Säure (oder Basis) sein, da er sonst schon in freiem Zustande in seine Ionen zerfallen wäre, und keine Aenderung seiner Farbe bei der Neutralisation zeigen würde. Denn bei der Neutralisation einer starken Säure gehen nur ihre freien Wasserstoffionen mit dem Hydroxyl der Basis in Wasser über, während das Anion keine Aenderung erleidet. Eine schwache Säure existirt aber zum grossen Theil nicht als Ion, sondern als undissociirte Molekel in der Lösung, und

erst durch die Neutralisation, d. h. durch den Uebergang in ein Neutralsalz tritt die Ionenbildung ein, da die Neutralsalze auch der schwachen Säuren sehr vollständig dissociirt sind.

2. *Theorie der Indikatoren.*

Die Eigenschaften eines Indikators hängen im Uebrigen wesentlich von dem Dissociationsgrade ab. Ist er eine sehr schwache Säure (für basische Indikatoren gelten vollkommen analoge Betrachtungen), so werden auch Säuren von mittlerem oder noch geringerem Dissociationsgrade, so wie sie in geringstem Ueberschusse zugegen sind, ihm ihren Wasserstoff abgeben, um die Farberscheinung hervorzurufen, die dem Uebergange aus dem Ionenzustand in den der nicht dissociirten Molekel entspricht. Solche Indikatoren werden daher empfindlich sein und sich auch zur Messung ziemlich schwacher Säuren (wie Essigsäure) verwenden lassen. Sie sind aber nur mit starken Basen brauchbar, denn mit schwachen Basen können sie nur unvollkommen Salze bilden, da diese durch das Wasser hydrolytisch zersetzt werden (S. 62); sie geben daher mit schwachen Basen die von der Ionenbildung verursachte Farberscheinung nur unvollkommen und unscharf.

Ein gutes Beispiel für einen sehr schwach sauren Indikator ist Phenolphtaleïn, welches als Molekel farblos, als Ion intensiv roth ist. Die durch Alkali roth gefärbte Lösung enthält das Salz des Phenolphtaleïns, d. h. dessen Ionen, und wird nach der Neutralisation durch den geringsten Ueberschuss freier Säure entfärbt, indem sich die farblose, nicht dissociirte Molekel bildet. Ammoniak ist aber schon eine zu schwache Basis, um in sehr verdünnter Lösung mit Phenolphtaleïn ein normales Salz zu bilden und dessen Ionen entstehen zu lassen; vielmehr gehört ein merklicher Ueberschuss von Ammoniak dazu, um die hydrolytische Wirkung des Wassers zu überwinden, daher

wird der Farbübergang bei Gegenwart von Ammoniaksalzen unscharf, und tritt erst bei merklichem Ueberschuss der Basis ein. Für die *Acidimetrie*, insbesondere schwächerer Säuren, bei welcher man die zur Neutralisation zu verwendende Basis frei wählen kann, und unter den starken wählt (Barytwasser ist am geeignetsten), ist also Phenolphtaleïn ein vorzüglich brauchbarer Indikator; für die Alkalimetrie ist es dagegen ungeeignet, da seine Anwendung auf die ganz starken Basen beschränkt ist.

Auf der entgegengesetzten Seite der Verwendbarkeit steht unter den bekannteren Indikatoren das Methylorange. Es ist eine mittelstarke Säure, deren Ionen gelb gefärbt sind, während die nicht dissociirte Molekel roth ist. Die reine wässerige Lösung der Säure ist schon für sich merklich dissociirt, und zeigt daher eine Mischfarbe; durch Zusatz einer Spur einer starken Säure geht infolge der Massenwirkung des Wasserstoffions (S. 61) die Dissociation zurück, und die Farbe der unzersetzten Molekel wird vorherrschend.

Wird nun zu einer basischen Flüssigkeit Methylorange gesetzt, so bildet sich das Salz und die gelbe Farbe des Ions tritt auf. Neutralisirt man mit einer starken Säure, so tritt, sowie überschüssige Wasserstoffionen vorhanden sind, der eben geschilderte Vorgang ein, und der Farbenumschlag findet statt. Ist dagegen die Säure schwach, d. h. wenig dissociirt (wobei die Dissociation noch durch das in der Flüssigkeit gebildete Neutralsalz zurückgedrängt wird), so ist die Menge der Wasserstoffionen bei der Ueberschreitung des Neutralisationspunktes zu gering, als dass sich eine sichtbare Menge nichtdissociirter Molekeln von Methylorange bilden könnte, und die Röthung tritt erst nach erheblicherem Zusatz und stufenweise ein: die Reaktion wird unscharf. Für die Titration beliebiger Säuren ist daher Methylorange ungeeignet.

Handelt es sich aber um die Titration von Basen,

auch schwacher, so ist Methylorange der richtige Indikator. Denn bei seiner ausgeprägt sauren Natur bildet dieser Farbstoff auch mit recht schwachen Basen Salze, welche durch Wasser nicht merklich hydrolisiert werden, und giebt daher scharfe Umschläge auch dort, wo schwächer saure Indikatoren versagen[1].

Die übrigen sauren Indikatoren liegen zwischen diesen beiden Extremen und können darnach in ihrer Anwendung beurtheilt werden.

Völlig entsprechende Betrachtungen lassen sich über die basischen Indikatoren anstellen. Zur Titration schwacher Säuren wird nur ein stärker dissociirter Indikator brauchbar sein, während schwache Basen einen möglichst schwach basischen erfordern.

Indessen darf man weder hier, noch bei den sauren Indikatoren in das Extrem der stärksten Dissociation gehen. Denn ein Indikator, welcher ebenso stark dissociirt ist, wie die stärksten Säuren (Chlorwasserstoff, Salpetersäure) wird in saurer und in alkalischer Lösung *überhaupt keine Farbenverschiedenheit zeigen.* Denn er ist in saurer Lösung bereits praktisch vollständig dissociirt, und seine Anionen sind daher schon im freien Zustande vorhanden, und nehmen diesen nicht erst durch die Salzbildung an. Da die Anionen demgemäss bei der Neutralisation überhaupt keine Aenderung erfahren, können sie auch ihre Farbe nicht ändern. Beispiele für diesen Fall sind die starken Säuren Pikrinsäure, Uebermangansäure, die in saurer wie in alkalischer Lösung gleiche Farbe zeigen.

3. Gegenwart von Kohlensäure.

Einige Schwierigkeiten bietet bei der Acidimetrie der

[1] Durch KÜSTER ist bezüglich des Farbumschlags bei Methylorange eine etwas abweichende Auffassung ausgesprochen worden (Ztschr. f. anorg. Ch. 13, 127. 1896), auf die hier verwiesen werden muss.

Umstand, dass durch die Berührung mit der atmosphärischen Luft die in ihr vorhandene Kohlensäure die Möglichkeit hat, auf basische Flüssigkeiten einzuwirken und ihren Titer zu ändern. So lange es sich um die Messung schwacher Säuren handelt, ist diese Fehlerquelle streng auszuschliessen; man muss in solchem Falle für einen vollständigen Abschluss der alkalischen Titrirflüssigkeit gegen die atmosphärische Kohlensäure sorgen (z. B. durch Natronkalkröhren) und verwendet am besten Barytwasser, da dieses nicht kohlensäurehaltig werden kann, und zudem das Glas der Flaschen sehr viel weniger angreift, als Kali oder Natron.

Kommen dagegen starke Säuren zur Anwendung, so kann man die Wirkung der Kohlensäure, die eine sehr schwache Säure ist, dadurch unschädlich machen, dass man als Indikator eine Säure von mittlerer Stärke anwendet. Am besten ist hierzu Methylorange verwendbar, und es gelingt damit, nicht nur kohlensäurehaltiges Alkali, sondern direkt Carbonate zu titriren. Und zwar ist der Uebergang um so schärfer, je concentrirter die Lösung ist. Man kann sich durch eingehende Betrachtung der auftretenden Gleichgewichtsverhältnisse leicht von der Richtigkeit dieser letzten Bemerkung überzeugen, doch genügt wohl auch schon der Hinweis darauf, dass bei zunehmender Verdünnung alle Säuren sich in ihrem Dissociationszustande nähern, dass also die Unterschiede der Dissociation, auf denen das Verfahren beruht, bei wachsender Verdünnung zunehmend verwischt werden.

Aehnlich wie Kohlensäure verhält sich Schwefelwasserstoff, nur dass seine Dissociationsconstante etwas grösser ist und seine sauren Eigenschaften daher etwas bemerklicher sind.

4. Mehrbasische Säuren.

Während einbasische Säuren auch wenn sie verhältnissmässig schwach sind, sich scharf titriren lassen, zeigen einige mehrbasische Säuren von ausgeprägt saurem Charak-

ter bei der Neutralisation unscharfe Uebergänge, welche auf eine Hydrolyse ihrer neutralen Salze hindeuten.

Die Ursache dieser auffallenden Erscheinung, für die als Beispiele schweflige Säure und Orthophosphorsäure genannt werden mögen, liegt in der bereits erwähnten *stufenweisen Dissociation* (S. 57), der zufolge die verschiedenen Wasserstoffatome der mehrbasischen Säuren sehr verschiedene Tendenz haben, in den dissociirten Zustand überzugehen, und zwar eine zunehmend geringere. Für den Farbübergang des Indikators kommt aber nur die Beschaffenheit des letzten, schwächsten Wasserstoffatoms in Frage, da das erste (oder die ersten) bereits durch die ersten Antheile der zugesetzten Basis beseitigt worden ist. Ist die diesem Wasserstoffatom entsprechende Dissociationsconstante sehr klein, so findet in Bezug auf dasselbe in der wässerigen Lösung Hydrolyse statt (S. 62) und die Folge dieser ist, wie dargelegt wurde (S. 116) ein unscharfer Uebergang.

Auf dem gleichen Umstande beruht das verschiedene Verhalten mehrbasischer Säuren gegen verschiedene Indikatoren. Phosphorsäure verhält sich mit Methylorange wie eine einbasische Säure, d. h. nur das erste Wasserstoffatom der Phosphorsäure ist genügend dissociirt, um den gelben Säureionen den zur Bildung der rothen nicht dissociirten Molekel erforderlichen Wasserstoff liefern zu können. Mit Phenolphtaleïn, welches eine sehr viel schwächere Säure ist, titrirt sich die Phosphorsäure dagegen zweibasisch, weil dieser Indikator einer viel geringeren Concentration der Wasserstoffionen bedarf, um sich in die farblose, nicht dissociirte Verbindung zu verwandeln. Das dritte Wasserstoffatom der Phosphorsäure ist schliesslich das einer so schwachen Säure, dass das entsprechende Alkalisalz in wässeriger Lösung in ziemlich weitgehendem Masse hydrolysirt ist, so dass eine Titration nicht ausführbar ist.

Aehnlich erklärt sich die Beobachtung, dass man

Kohlensäure mit Phenolphtaleïn als einbasische Säure titriren kann.

Da bei allen diesen Vorgängen von verhältnissmässig geringen Unterschieden der Dissociation Gebrauch gemacht werden muss, so sind die Farbübergänge sämmtlich weniger scharf, als bei starken einbasischen Säuren, und die Reaktionsverhältnisse verschieben sich etwas mit der Verdünnung. Sollen derartige Bestimmungen gemacht werden (was im Allgemeinen nicht zu empfehlen ist), so ist möglichst auf grössere Concentration der Reaktionsflüssigkeit zu achten. Auch erweist es sich als nützlich, eine Probe der mit dem Indikator versehenen und zur Reaktion gebrachten Flüssigkeit in einem ähnlichen Gefäss, wie das zur Analyse dienende, zum Vergleich daneben zu haben, und die Titration bis zum Erscheinen eines möglichst übereinstimmenden Farbtones zu führen.

Man hat gelegentlich die eben beschriebenen Erscheinungen auf unsymmetrische Constitution der fraglichen Säuren zurückzuführen versucht. Indessen treten sie bei manchen unzweifelhaft symmetrisch constituirten Säuren auf, und bleiben bei anderen aus, die ebenso unzweifelhaft unsymmetrisch constituirt sind. Die Ursachen, welche eine grössere oder kleinere Verschiedenheit der aufeinanderfolgenden Coefficienten bestimmen, sind theilweise bekannt, können aber an dieser Stelle nicht erörtert werden.





Siebentes Kapitel.

Die Gruppe der Alkalimetalle.

1. *Allgemeines.*

DIE Metalle Kalium, Rubidium, Cäsium, Natrium und Lithium kommen in Lösungen ausschliesslich in Gestalt einwerthiger positiver Ionen vor und bilden keinerlei andere Verbindungen. Sie zeigen daher die diesen zukommenden Reaktionen immer, und sogenannte anomale Reaktionen kommen bei ihnen nicht vor. Ihre Hydroxyde sind in Wasser leicht löslich und sehr vollständig dissociirt, so dass sie die stärksten bekannten Basen bilden. Sie bilden mit den gewöhnlichen Fällungsreagentien lauter lösliche Salze, und bleiben nach Abscheidung der übrigen Metalle in der Lösung zurück; auf diesem Umstande beruht ihre Trennung von diesen.

2. *Kalium, Rubidium, Cäsium.*

Schwerlösliche Salze bilden die Alkalimetalle mit Kieselfluorwasserstoffsäure und Platinchlorwasserstoffsäure. Erstere fällt sowohl Kalium-(Rubidium- und Cäsium-)ionen wie die des Natriums, kann also nicht zur Trennung dienen. Platinchlorwasserstoffsäure bildet mit K, Rb und Cs schwerlösliche Salze von der Formel Me_2PtCl_6; mit Na und Li leichtlösliche. Um Kalium und Natrium zu trennen, verdampft man die Chloride mit überschüssigem Platinchlor-

wasserstoff zum Syrup und nimmt mit Alkohol auf, worin das Natriumplatinchlorid leicht löslich ist. Da sowohl Chlornatrium, wie auch entwässertes Natriumplatinchlorid in Alkohol schwerlöslich sind, hat man einerseits für überschüssige Platinchlorwasserstoffsäure, andererseits dafür zu sorgen, dass der Verdampfungs-Rückstand auf dem Wasserbade nicht vollständig trocken wird. Das bei 110° getrocknete Kaliumplatinchlorid enthält noch Spuren eingeschlossenen Wassers und hat deshalb ein etwas zu hohes Gewicht.

Für die Trennung von Kalium, Rubidium und Cäsium ist kein analytisches Verfahren bekannt; man bedient sich der verschiedenen Löslichkeit ihrer Platinchloride oder sauren Tartrate, um eine „Fractionirung" oder annähernde Trennung zu erreichen. Zur Analyse ist hier nur das indirekte Verfahren anwendbar, indem man beispielsweise erst die Chloride, dann die Platinchloride wägt. Doch setzt die Anwendung dieses Verfahrens voraus, dass nur zwei von den Elementen gleichzeitig vorhanden sind.

Kalium lässt sich ferner als saures Tartrat durch Zusatz von Weinsäure abscheiden. Da hierdurch aus dem Kaliumsalz die entsprechende freie Säure gebildet wird, welche, wenn sie stark ist, auf den Niederschlag nach S. 76 lösend einwirkt, d. h. seine Entstehung beeinträchtigt, so hat man sie entweder mit Natriumacetat unschädlich zu machen (S. 61) oder man wendet als Fällungsmittel statt freier Weinsäure eine Lösung von saurem Natriumtartrat an, wodurch die Bildung freier Säure vermieden wird. Das letztere Verfahren ist auch insofern vorzuziehen, als es gestattet, mehr Weinsäureionen in die Lösung zu bringen, als bei Anwendung der (wenig dissociirten) freien Weinsäure möglich ist, wodurch die Löslichkeit des entstehenden Weinsteins wirksamer vermindert wird.

Weinstein zeigt in hohem Masse Uebersättigungserscheinungen. Man führe daher die Reaktion in möglichst

concentrirter Lösung aus, und lasse unter Umschütteln längere Zeit stehen.

Der qualitative Nachweis des Kaliums erfolgt durch die Flammenreaktion. Die Kaliumflamme enthält violette und rothe Strahlen und erscheint durch Kobaltglas betrachtet, welches hauptsächlich die letzteren durchlässt, roth. Das gelbe Natriumlicht, welches die Kaliumflamme für das blosse Auge schon bei minimalen Natriummengen verdeckt, wird vom Kobaltglas vollständig zurückgehalten, so dass die gelbe Flamme, welche durch ein Gemenge von Kalium- und Natriumverbindungen hervorgebracht wird, durch Kobaltglas roth erscheint, während die reine Natriumflamme unsichtbar wird.

Ein Spektroskop zeigt beim Gemenge die rothe und violette Linie (letztere schwer sichtbar) des Kaliums neben der gelben Doppellinie des Natriums.

3. Natrium

wird quantitativ bestimmt, indem man das bei der Analyse erhaltene Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium wägt, ersteres mit Platinchlorwasserstoff abscheidet, auf Chlorkalium zurückberechnet, und von der Gesammtmenge der Chloride abzieht; der Rest ist das Chlornatrium.

Der qualitative Nachweis des Natriums beruht auf der gelben Flammenfärbung. Da das Natrium in der Natur weit verbreitet ist, und die Flammenfärbung überaus empfindlich ist, so muss man auf die *Dauer* der Reaktion achten. Spuren von Natrium, wie sie im Staub vorhanden sind, oder durch Berührung mit den Fingern den Gegenständen mitgetheilt werden, geben eine kurzdauernde Färbung; messbare Mengen von Natriumverbindungen lassen dagegen die Erscheinung minutenlang andauern.

4. Lithium

zeigt eine intensiv rothe Flammenfärbung und bei der spektralen Zerlegung eine rothe Linie nebst einer orange-

gelben. Das Lithiumlicht ist von kleinerer Wellenlänge, als das des Kaliums, und wird vom Kobaltglas absorbirt.

Die Reaktionen des Lithiums erinnern mehr an die der Erdalkalimetalle, als an die der Alkalimetalle. Es bildet ein schwerlösliches Carbonat und Phosphat; sein Chlorid ist in wasserfreiem Aetheralkohol löslich, was die Alkalichloride nicht sind, und wird beim Glühen an feuchter Luft alkalisch, wie Chlorcalcium oder Chlormagnesium. Mit Platinchlorid und Weinsäure giebt es keine Niederschläge.

Die quantitative Bestimmung erfolgt als Phosphat, Li_3PO_4 durch Fällung der Lösung mit Trinatriumphosphat (gewöhnliches phosphorsaures Natron plus Natronlauge).

5. *Ammoniak.*

In den Salzen, welche sich bei der Verbindung des Ammoniaks mit den Säuren bilden, ist das Ion Ammonium, $HN_4^{\cdot}$ enthalten, welches in vieler Beziehung dem Kaliumion ähnlich sich verhält. Wie dieses bildet es ein schwerlösliches Chloroplatinat und Bitartrat; seine Salze sind den Kaliumsalzen vielfach isomorph.

In Wasser löst Ammoniak sich zu Ammoniumhydroxyd NH_4OH auf, welches zum Theil dissociirt ist. Seine Dissociationsconstante in der Formel $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\ v} = k$ beträgt, wenn v in Litern ausgedrückt ist, $k = 0.000023$; in seiner $^1/_{10}$-normalen Lösung ist es zu 1.5 Prozent dissociirt Ammoniak gehört daher zu den schwächeren Basen.

Beim Erhitzen der wässerigen Lösung geht Ammoniumhydroxyd in sein Anhydrid Ammoniak über, welches zum Theil entweicht. Durch Sieden lässt sich alles Ammoniak aus einer wässerigen Lösung austreiben; jede Dampfblase bildet für das Ammoniak ein Vacuum, in welchem sein Theildruck zunächst Null ist, so dass das Gas aus der Flüssigkeit alsbald hineindiffundirt und fortgeführt wird. Hierauf beruht die Bestimmung des Ammoniaks in seinen

Salzen: man destillirt sie unter Zusatz einer stärkeren Basis, und fängt das Ammoniak in vorgelegter Säure auf. Um es quantitativ zu bestimmen, legt man eine gemessene Menge titrirter Säure vor, und titrirt mit Barytwasser unter Benutzung von Methylorange die nicht neutralisirte Säure zurück.

Ammoniak hat in hohem Masse die Fähigkeit, mit anderen Elementen, insbesondere Metallen, complexe Ionen von der allgemeinen Formel Me + n NH^3 zu bilden, welche häufig dieselbe Valenz haben, wie die Metallionen für sich. An diesen complexen Verbindungen zeigen sich im Grenzfalle weder die Reaktionen des Metalls, noch die des Ammoniaks. Doch sind derartige Complexe von allen Stufen der Beständigkeit vorhanden; die leichter zersetzbaren unter ihnen sind als Salze am beständigsten; die freien Basen spalten sich leichter in Metallhydroxyd und Ammoniak. Durch Erhitzen entwickeln die meisten Ammoniak mehr oder weniger leicht schon für sich; beim schwachen Glühen mit Aetzalkalien oder Natronkalk werden sie vollständig zersetzt und aller Stickstoff geht als Ammoniak über.

Eine charakteristische Verbindung, das Jodid des Dimerkurammoniums ($NHg_2J + H_2O$) bildet sich als gelbbrauner Niederschlag beim Zusammenbringen einer alkalischen Lösung von Kaliumjodmerkurat K_2HgJ_4, (Nesslers Reagens) mit Ammoniumverbindungen schon in sehr verdünnter Lösung. Das Quecksilbersalz muss im Ueberschuss vorhanden sein, da sich sonst löslichere quecksilberärmere Ammoniumverbindungen bilden, auch muss die Flüssigkeit ziemlich stark alkalisch reagiren. Da es sich hier nicht um eine einfache Ionenreaktion, sondern die Bildung eines zusammengesetzten Stoffes handelt, so erfolgt der Vorgang nicht augenblicklich und man muss die gemischten Flüssigkeiten einige Zeit stehen lassen, bis die Wirkung vollständig ist.



Achtes Kapitel.

Die Erdalkalimetalle.

1. Allgemeines.

DIE fünf Metalle Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Beryllium bilden zweiwerthige positive Ionen; sie kommen nur als solche vor, und complexe Ionen von einiger Beständigkeit sind von ihnen nicht bekannt. Die drei ersten bilden in Wasser weniger oder mehr lösliche starke Basen, die annähernd ebenso dissociirt sind, wie die Alkalihydroxyde. Ueber die Dissociation der beiden anderen Hydroxyde lässt sich nicht viel sagen, da sie in Wasser zu wenig löslich sind, doch kann nach dem Verhalten der Salze Magnesia nur noch als eine mässig starke Base bezeichnet werden, während Berylliumhydroxyd eine schwache Base ist, da seine Salze sauer reagiren und somit durch das Lösungswasser hydrolytische Zerlegung erfahren. Im allgemeinen Verhalten zeigt Beryllium, das Metall mit dem kleinsten Atomgewicht, ebenso einen Anschluss an die dreiwerthigen Metalle der nächsten Gruppe, wie Lithium, das Alkalimetall mit dem kleinsten Atomgewicht eine Aehnlichkeit mit den zweiwerthigen Metallen aufwies.

Sämmtliche Metalle dieser Gruppe geben schwerlösliche Carbonate und Phosphate; die drei ersten auch Sulfate von zunehmender Schwerlöslichkeit. Die Sulfide des Calciums, Strontiums und Baryums sind in Wasser zunehmend

löslicher, werden aber hydrolytisch gespalten, indem in der Flüssigkeit statt des zweiwerthigen Schwefelions S'' das einwerthige Ion HS' und Hydroxyl OH' neben dem metallischen Kation vorhanden sind; bei passenden Verhältnissen zum Lösungswasser krystallisiren die Hydroxyde heraus. Magnesium- und Berylliumsulfid erfahren diese Hydrolyse in so hohem Masse, dass Schwefelwasserstoff entweicht, und das schwerlösliche Hydroxyd sich abscheidet.

2. *Calcium.*

Calciumsalze werden durch Carbonate, Phosphate und Oxalate gefällt. Calciumcarbonat fällt zuerst amorph und ist dann in Wasser merklich löslich; beim Stehen, schneller in der Wärme, wird der Niederschlag krystallinisch, indem er die rhomboedrischen Formen des Kalkspaths annimmt, und gleichzeitig sehr viel schwerlöslicher. Der Niederschlag löst sich leicht auch in schwachen Säuren, ebenso unter Entweichen von Ammoniumcarbonat beim Sieden mit Lösungen von Ammoniaksalzen, z. B. Salmiak. Das amorphe Calciumcarbonat wird vermöge seiner grösseren Löslichkeit schon von kalter Salmiaklösung aufgenommen; deshalb werden Calciumsalze bei Gegenwart von genügend Ammoniaksalz durch Carbonate nicht gefällt.

Calciumoxalat ist eine sehr schwerlösliche Verbindung. Freie Oxalsäure fällt Calciumsalze starker Säuren unvollkommen, da das Oxalat in freier Salz- oder Salpetersäure löslich ist. Oxalsaures Ammon bewirkt vollständige Fällung, auch bei Gegenwart von freier Essigsäure; letztere wirkt auf reines Calciumoxalat etwas lösend, bei Gegenwart von essigsaurem Salz und überschüssigem Oxalat wird die Löslichkeit verschwindend klein, da ersteres die lösende Wirkung der Säure, letzteres die Löslichkeit des Calciumoxalats vermindert.

Gewogen wird das als Oxalat gefällte Calcium entweder als Carbonat nach schwachem, oder zweckmässiger

als Oxyd nach starkem Glühen. Der qualitative Nachweis erfolgt nach Abscheidung von Baryum und Strontium gleichfalls als Oxalat.

Ammoniak fällt Calciumsalze nicht, da es eine zu schwache Base ist. Dagegen fällt Kali- oder Natronlauge, insbesondere etwas concentrirte, schwerlösliches Calciumhydroxyd. In reinem Wasser löst sich dies auf etwa 500 Theile; ist ein Alkali zugegen, so nimmt wegen Vermehrung des einen Ions, des Hydroxyls, die Löslichkeit sehr stark ab, so dass in Lauge von etwa 10 Prozent Kalk praktisch unlöslich ist. Dieser Umstand ist von Belang für die Herstellung von Aetzlaugen aus den Alkalicarbonaten durch Kochen mit Kalk.

In der Bunsenflamme geben Calciumsalze insbesondere nach dem Befeuchten mit Salzsäure eine gelbrothe Färbung, die bei der Auflösung mit dem Prisma ein ziemlich zusammengesetztes Spektrum ergiebt.

3. Strontium.

Strontium wird als Sulfat gefällt; zur vollständigeren Abscheidung ist ein Zusatz von Alkohol dienlich, auch wirkt ein Ueberschuss des fällenden Sulfats in bekannter Weise günstig. Da die Schwefelsäure merklich weniger dissociirt ist, als Salz- und Salpetersäure, so wirken letztere deutlich lösend auf die schwerlöslichen Sulfate, indem sie (S. 61) zur Bildung von nichtdissociirter Schwefelsäure Anlass geben. Diese Erscheinung ist bei dem löslichsten der drei Erdalkalisulfate, dem Calciumsulfat naturgemäss am auffälligsten: Gyps löst sich recht gut in Salzsäure auf. Aber auch beim Strontiumsulfat macht sich der gleiche Vorgang geltend, und man thut gut, bei der Abscheidung dieses Stoffes einen Ueberschuss starker Säure zu vermeiden und die Flüssigkeit neutral oder essigsauer zu halten.

Strontiumsulfat kann durch Digeriren mit löslichen

Carbonaten leicht und vollständig in Carbonat verwandelt werden. Die Gesetze, denen solche Umwandlungen unterliegen, lassen sich leicht aus dem allgemeinen Gleichgewichtsgesetz ableiten. Diese Umwandlungen sind immer reciprok: ebenso, wie das Sulfat durch lösliche Carbonate in Carbonat verwandelt wird, so wandeln lösliche Sulfate das Carbonat in Sulfat um; es muss daher ein bestimmtes Verhältniss zwischen den Ionen SO_4 und CO_3 geben, bei welchem keine von beiden Umwandlungen stattfinden kann. Dieses Verhältniss ist nothwendig das, in welchem sich die beiden schwerlöslichen Salze gleichzeitig in Wasser auflösen. Denn in diesem Falle kann offenbar keine gegenseitige Umwandlung eintreten, und die Concentration der Ionen SO_4 und CO_3 stehen im Verhältniss der Löslichkeitsprodukte, weil die Menge der Ionen Sr, welche als Factor in beide Produkte eingeht, für beide dieselbe ist. Letzteres gilt auch für den Fall, dass lösliche Carbonate und Sulfate zugegen sind; folglich müssen auch in diesem Falle die Ionen SO_4 und CO_3 in demselben Verhältnisse stehen.

Hieraus ergiebt sich, dass eine Lösung mit überschüssigem Carbonat auf das feste Carbonat keine Wirkung ausüben wird; ebenso wirkt eine Lösung mit überschüssigem Sulfat nicht auf festes Sulfat. Ist im letzteren Falle gleichzeitig festes Carbonat zugegen, so wird von diesem soviel umgewandelt, bis in der Lösung sich das kritische Verhältniss beider Ionen hergestellt hat. Auf die Menge oder das Verhältniss der *festen* Stoffe kommt es dabei in keiner Weise an.

Im Falle des Strontiums sind die in Betracht kommenden Löslichkeiten sehr verschieden, indem die des Sulfats viel bedeutender ist, als die des Carbonats; daher erfolgt die Umwandlung des ersteren viel leichter, als die des zweiten, und in der Lösung muss, damit Gleichgewicht stattfindet, das Sulfat bedeutend überwiegen. Beim Baryum sind die beiden Löslichkeiten annähernd gleich, und daher

auch das Verhältniss der beiden löslichen Salze im Gleichgewichtszustande.

Aus verdünnter Lösung fällt Strontiumsulfat nicht augenblicklich aus, und man kann auf dies Verhalten eine Unterscheidung von Strontium und Baryum gründen, indem man das fällende Sulfat in verdünnter Lösung anwendet; gesättigte Gypslösung gibt eine zweckmässige Concentration. Man darf nicht annehmen, dass die Bildung des Sulfats so langsam erfolge; dieses bildet sich vielmehr augenblicklich, wie man aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit beim Vermischen verdünnter Lösungen von Strontiumhydroxyd und Schwefelsäure ersehen kann. Vielmehr handelt es sich nur um eine gewöhnliche Uebersättigungserscheinung.

In der Bunsenflamme giebt Strontium eine purpurrothe Färbung, die im Spektroskop sich in ein ziemlich zusammengesetzes Spektrum auflöst; eine blaue Linie ist besonders charakteristisch. Am deutlichsten reagirt das Chlorid, so dass gegebenenfalls das Spektrum erst erscheint, nachdem man die Probe mit Salzsäure befeuchtet hat.

4. Baryum.

Von den Sulfaten der Erdalkalimetalle ist die Baryumverbindung die schwerlöslichste. Sie dient daher ganz allgemein zur Erkennung und Abscheidung des Ions SO_4, bei dessen Anwesenheit Baryumsalze einen weissen, feinpulvrigen Niederschlag geben. Derselbe ist in verdünnten Säuren, auch wenn sie zu den starken gehören, kaum löslicher, als in reinem Wasser. Da das Baryum ausserdem gar keine complexen Ionen bildet, so giebt es überhaupt kein wässeriges Lösungsmittel für Baryumsulfat, und dieses kann daher als der unlöslichste aller Niederschläge bezeichnet werden.

Um Baryum von Strontium, dessen Nachweis es verhindert, zu trennen, fällt man es mit Kieselflusssäure, welche Strontium nicht fällt. Zu gleichem Zwecke kann man

neutrale Chromate benutzen. Baryumfluosilicat ist, da die Kieselflusssäure eine ziemlich starke Säure ist, in verdünnten Säuren nicht erheblich löslicher als in reinem Wasser; Baryumchromat ist aus dem entgegengesetzten Grunde (genauer gesprochen wegen der leichten Umwandlung der Chromationen $CrO^{4''}$ in Dichromationen $Cr^{2}O^{7''}$) in starken Säuren löslich, und seine Fällung muss daher in neutraler oder essigsaurer Lösung vorgenommen werden.

Auch kann man beide Elemente auf Grund der oben auseinandergesetzten Gesetze für das Gleichgewicht löslicher und unlöslicher Salze trennen. Eine Lösung, welche annähernd gleiche Aequivalente lösliches Carbonat und Sulfat enthält, ist auf Baryumsulfat ohne Einfluss, während sie Strontiumsulfat leicht in Carbonat umwandelt. Hat man beide Metalle als Sulfate gefällt, so kann man das Gemenge durch Digeriren mit der genannten Lösung in ein Gemenge von Baryumsulfat und Strontiumcarbonat umwandeln, aus dem man letzteres mit Salzsäure ausziehen kann.

In der Bunsenflamme geben die Baryumsalze ein grünes Licht, das sich im Spectroskop in eine grössere Anzahl von Banden (nicht Linien) auflöst.

5. *Magnesium.*

Magnesiumhydroxyd ist eine erheblich schwächere Basis, als die anderen Hydroxyde dieser Gruppe; es vermag schon kein normales Carbonat mehr zu bilden, wenn bei Gegenwart von Wasser die Bestandtheile zusammentreffen; die hydrolytische Wirkung des letzteren lässt ein Gemenge von Carbonat und Hydroxyd entstehen. Fällt man in der Kälte, so bleibt lösliches Bicarbonat in grosser Menge in Lösung, das erst beim Erwärmen herausfällt.

Magnesiumhydroxyd ist für sich zwar löslich genug um blaues Lakmuspapier zu bläuen, doch wird es durch die Gegenwart von überschüssigem Alkali infolge der vermehrten Concentration der Hydroxylionen so schwerlöslich,

dass man dieses zur quantitativen Abscheidung des Magnesiums benutzen kann.

Versetzt man ein Magnesiumsalz mit Ammoniak, so fällt das Hydroxyd nur theilweise aus, und ist von vornherein genügend Ammoniaksalz zugegen, so entsteht überhaupt kein Niederschlag. Dagegen kann auch in solchen Lösungen durch einen genügenden Ueberschuss von Kali oder Natron wieder ein Niederschlag von Hydroxyd erhalten werden.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist ähnlich der der Einwirkung der Kohlensäure auf Bleisalze (S. 75) und der des Schwefelwasserstoffs auf Zinksalze (s. unten S. 147). Ammoniak ist eine wenig dissociirte Base, doch ist die Concentration der Hydroxylionen noch gross genug, um mit der der Magnesiumionen in einer Magnesiumsalzlösung das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds zu überschreiten. Es fällt demnach Magnesiumhydroxyd aus. Durch die Reaktion entsteht eine den nunmehr überschüssigen Anionen des Magnesiumsalzes entsprechende Menge von Ammoniumionen, die auf die Dissociation des zugefügten Ammoniaks rückwirken, und die Concentration der Hydroxylionen mehr und mehr vermindern. Es wird daher bald ein Zustand erreicht, wo die verminderten Hydroxylionen nicht mehr genügen, um mit dem vorhandenen Magnesium das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds zu ergeben, und dann bleibt die Fällung aus.

Fügt man von vornherein ein Ammoniaksalz, d. h. Ammoniumionen in genügender Menge zu, so geht die Concentration des Hydroxyls in dem zugesetzten Ammoniak alsbald unter den kritischen Werth, und das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds wird überhaupt nicht erreicht.

Setzt man dagegen Kali oder Natron zu einer solchen Flüssigkeit, so kann man dadurch die Concentration der Hydroxylionen steigern, bis das Löslichkeitsprodukt erreicht wird. Wieviel Alkali dazu nöthig ist, hängt von der

Menge des Ammoniaksalzes ab. Denn die ersten Zusätze des Hydroxyls werden dazu verbraucht, mit den vorhandenen Ammoniumionen nichtdissociirtes Ammoniumhydroxyd, bez. Ammoniak zu bilden, und erst wenn dieser Vorgang nahezu zu Ende ist, kann eine Steigerung der Concentration der Hydroxylionen bis zur Fällung von Magnesia hervorgebracht werden[1].

6. *Anhang.*

Aluminium. Das dreiwerthige Ion des Aluminiums hat nur einen schwach basischen Charakter. Seine Salze reagiren alle sauer und die mit schwächeren Säuren zerfallen in der Siedhitze in basische Salze, die sich unlöslich abscheiden und freie Säure, die gelöst bleibt. Auch wirkt das Hydroxyd nicht auf Lakmuspapier.

Den löslichen Basen gegenüber verhält sich Aluminiumhydroxyd entgegengesetzt wie Magnesiumhydroxyd, denn es ist in Ammoniak unlöslich, in den Aetzalkalien dagegen löslich. Die Löslichkeit in letzteren rührt daher, dass es als Säure functioniren kann; die Ionen derselben sind $3H^{\cdot}$ und AlO_3''', durch die Bildung der letzteren werden die Al-Ionen verbraucht und das Hydroxyd muss in Lösung gehen.

Beim Aluminium tritt zuerst eine Eigenthümlichkeit auf, die sich bei den meisten der später zu besprechenden Metalle wiederfindet: die Fällung des Hydroxyds wird durch die Gegenwart nichtflüchtiger organischer Säuren verhindert. Die Ursache dieser Erscheinung ist hier und später die Bildung complexer Verbindungen durch den Eintritt des

[1] In der ersten Auflage waren irrthümlicher Weise diese Verhältnisse auf die Existenz complexer Magnesium-Ammoniakionen gedeutet worden. Die vorstehend wiedergegebene richtigere Auffassung rührt von J. M. Lovén (Ztschr. f. anorg. Chemie, 11, 404. 1896) her.

Metalls in das Hydroxyl der Säure. Denn die nichtflüchtigen organischen Säuren, die diese Wirkung zeigen, sind sämmtlich hydroxylirt; und dass das Hydroxyl die Ursache der Erscheinung ist, geht daraus hervor, dass auch nicht saure Stoffe, wenn sie nur mehrere Hydroxylgruppen enthalten, die gleiche fällungsverhindernde Wirkung üben. Beispiele sind Zucker, Glycerin, u. a. m.





Neuntes Kapitel.

Metalle der Eisengruppe.

1. Allgemeines.

DIE Metalle der Eisengruppe bilden Schwefelverbindungen, welche meist vom Wasser nicht zersetzt werden, wohl aber von verdünnten Säuren. Sie werden daher durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen nicht gefällt, wohl aber durch Schwefelammonium.

Die Gesetze, von denen die Löslichkeit der Schwefelmetalle in verdünnten Säuren abhängt, sind dieselben, welche im allgemeinen für die Löslichkeit von Salzen schwacher Säuren gelten (S. 77), nur tritt hier eine Vereinfachung der Verhältnisse insofern ein, als vermöge des gasförmigen Aggregatzustandes des Schwefelwasserstoffs die Concentration des letzteren einen bestimmten, durch den Absorptionscoefficienten gegebenen Betrag nicht überschreiten kann, wenigstens so lange man bei Atmosphärendruck arbeitet. Durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff unter Druck würde man z. B. Zink auch aus sauren Lösungen fällen können; umgekehrt würden in einem Raume, wo der Schwefelwasserstoff nur einen bestimmten, sehr kleinen Druck annehmen könnte, Schwefelblei und Schwefelantimon in Säuren löslich sein. Die selbstthätige Regulirung der Concentration durch den Gaszustand des Schwefelwasserstoffs bedingt theilweise die Bedeutung des Reagens in der analytischen Chemie.

Die Löslichkeit der in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle in Säuren beruht auf dem die Dissociation zurückdrängenden Einflusse, den letztere auf den Schwefelwasserstoff haben, und ist daher ihrer Stärke oder Dissociation proportional. Ebenso nimmt sie mit der Concentration der Säuren zu. Beide Umstände lassen sich in den einen Ausdruck zusammenfassen, dass die lösende Wirkung der Concentration der Wasserstoffionen in der Lösung proportional ist. Durch die Vermehrung der Wasserstoffionen werden die Schwefelionen vermindert, und es muss zur Herstellung des Gleichgewichts festes Sulfid in Lösung gehen.

Im übrigen bilden die Metalle dieser Gruppe meist zweiwerthige Ionen vom Typus des Magnesiums, einige auch dreiwerthige vom Typus des Aluminiums. Die Neigung, complexe Ionen zu bilden, ist ziemlich ausgesprochen; eine Anzahl anomaler Reaktionen ist die Folge davon. Insbesondere Cyan und Ammoniak betheiligen sich am Aufbau solcher Verbindungen. Auch wird bei vielen die Fällung des Hydroxyds durch die Gegenwart nichtflüchtiger organischer Säuren verhindert. Die Fällung durch Schwefelammonium wird durch sie nicht verhindert, was auf die entsprechenden Löslichkeitsverhältnisse, resp. die Concentration des Metallions zurückzuführen ist.

2. *Eisen.*

Das Eisen bildet eine besonders grosse Anzahl verschiedener Ionen. Abgesehen davon, dass es sowohl zwei- wie dreiwerthig als positives Ion auftreten kann, bildet es mit Vorliebe complexe Ionen mannigfaltiger Art, von denen einige eine bemerkenswerthe Beständigkeit besitzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure kann man indessen alle Eisenverbindungen in Ferrosulfat, das Salz des zweiwerthigen Eisens verwandeln; sind Oxydationsmittel zugegen, so bildet sich Ferrisulfat, das an seinen charakteristischen Reaktionen leicht erkannt werden kann.

Die Ferroionen schliessen sich in ihren Reaktionen am meisten denen des Magnesiums an. Sie bilden ein amorphes Hydroxyd, das übrigens äusserst leicht in das des dreiwerthigen Eisens übergeht, wobei sich die Farbe durch grünschwarz in gelbbraun verwandelt. Ferner bilden sie ein schwerlösliches Ammoniumphosphat, das unter denselben Bedingungen, wie die Magnesiumverbindung entsteht. Vom Magnesium unterscheidet sich das Eisen hauptsächlich durch seine Fällbarkeit mit Schwefelammonium, welches einen grünschwarzen Niederschlag von hydratischem Schwefeleisen giebt, der in verdünnten Säuren, auch ziemlich schwachen, löslich ist. Er entsteht daher nicht in sauren Lösungen; auch die Neutralsalze des Eisens pflegen sauer genug zu reagiren, um die Entstehung des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff zu verhindern. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag in colloider Form, auch geht das Sulfid beim Auswaschen bald in den gleichen Zustand über, und kann deshalb und wegen seiner leichten Oxydirbarkeit nicht zur Abscheidung des Eisens benutzt werden. Zur quantitativen Bestimmung des Eisens benutzt man das Eisenoxyd, welches man mit Ammoniak aus den Lösungen der Ferrisalze in Gestalt eines rothbraunen Niederschlages erhält; man fällt heiss, da sonst basische Salze entstehen und die Fällung unvollständig wird. Mit Aetzalkalien darf die Fällung nicht vorgenommen werden. Eisenoxyd adsorbirt diese sehr reichlich und kann durch Auswaschen nur unvollkommen von ihnen befreit werden. Hat man aus irgend welchen Gründen mit Kali oder Natron fällen müssen, so muss man den Niederschlag wieder in Salzsäure auflösen und von neuem mit Ammoniak fällen. Infolge der sehr geringen Menge des nun vorhandenen festen Alkalis erfolgt die Adsorption dann nur in verschwindend geringem Masse.

Das *Ferriion* schliesst sich in seinen Reaktionen am meisten dem Aluminium an. Wie dieses ist es eine sehr

schwache Base, die in wässeriger Lösung kein Carbonat zu bilden vermag; die Salze, auch die mit starken Säuren, sind in wässeriger Lösung mehr oder weniger in freie Säure und colloidal gelöstes Eisenoxyd hydrolytisch gespalten; diese Spaltung nimmt mit steigender Temperatur schnell zu, und führt, wenn die Säure schwach ist, zur völligen Abscheidung des Eisens als Hydroxyd oder basisches Salz. Man kann diesen Zustand leicht durch Zusatz von Natriumacetat zur Lösung erreichen. In diesem Falle ist es besonders wichtig, heiss zu filtriren, da beim Erkalten ein grosser Theil des Oxyds in Lösung gehen würde. Man benutzt dies Verfahren, wenn man aus irgend welchen Gründen die Lösung nicht alkalisch machen darf.

Schwefelwasserstoff reducirt das Ferriion zum Ferroion unter Abscheidung von Schwefel, welcher als weisse Trübung erscheint; Schwefelammonium giebt eine Fällung von schwarzgrünem hydratischem Eisensulfür, in sehr verdünnter Lösung nur eine schwarzgrüne Färbung.

Von den complexen Ionen, in denen das Eisen einen Bestandtheil bildet, sind die Verbindungen mit Cyan, das Ferrocyan und das Ferricyan, besonders wichtig. Sie gehören zu den beständigsten complexen Ionen, die es giebt; die in ihren Lösungen vorhandene Menge von Eisenionen ist geringer, als in der wässerigen Lösung auch der unlöslichsten Eisensalze, so dass in Cyankalium sämmtliche Eisenverbindungen löslich sind. Die Lösung erfolgt allerdings nicht augenblicklich, wie immer, wenn keine reine Ionenreaktion vorliegt, doch immerhin schnell genug, um analytisch verwendbar zu sein. Auch zeigt die Lösung in Cyankalium keine einzige von den gewöhnlichen Reaktionen des Eisens, was eine nothwendige Folge des erstgenannten Umstandes ist.

Hierdurch entsteht das merkwürdige Verhältniss, dass man Eisen mit Hilfe eines Reagens nachweisen kann, welches selbst Eisen enthält. Die Salze des Ferrocyans

und des Ferricyans bilden nämlich mit den Schwermetallen schwerlösliche, meist lebhaft gefärbte Salze; so auch mit dem Eisen. Ferrocyan giebt mit Ferrosalzen einen weissen, sich äusserst leicht durch Oxydation blau färbenden Niederschlag, mit Ferrisalzen einen dunkelblauen; Ferricyan giebt mit Ferrosalzen einen blauen Niederschlag, mit Ferrisalzen dagegen nur eine dunkelbraune Färbung, die dem nichtdissociirten Antheil des gebildeten Ferri-Ferricyanids zukommt. Alle diese Niederschläge sind amorph und gehen sehr leicht in den Zustand colloidaler Aufschlämmung über, so dass sie sich nicht auswaschen lassen; sie eignen sich daher nur zur qualitativen, nicht zur quantitativen Bestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Eisens lässt sich massanalytisch sehr bequem und genau mit Hilfe von Kaliumpermanganat ausführen, wenn das Eisen als Ferrosalz vorliegt; nöthigenfalls kann es durch Reduction mit Zink, am besten in Form von (eisenfreiem) Zinkstaub, in diesen Zustand gebracht werden. Der Vorgang besteht in dem Uebergange des Ferroions in das Ferriion einerseits, und in der Verwandlung des Permanganats in das Manganosalz andererseits und entspricht der Formel: $2K\,Mn\,O_4 + 10\,Fe\,SO_4 + 8\,H_2\,SO_4 = K_2\,SO_4 + 2\,Mn\,SO_4 + 5\,Fe_2\,(SO_4)_3 + 8\,H_2\,O$. Ein Verbindungsgewicht Permanganat giebt also fünf Atome Eisen an. Die Lösung muss sauer, darf aber nicht salzsauer sein, da bei Gegenwart von Eisensalzen Permanganat auf Salzsäure oxydirend wirkt. Es handelt sich hier um eine katalytische Wirkung des Eisens, über deren Gesetze gegenwärtig sehr wenig bekannt ist. Von der Salzsäure und dem Permanganat allein hängt die Reaktion nicht ab, denn man kann Oxalsäure ganz scharf und ohne eine Spur einer Chlorentwicklung mit Permanganat in salzsaurer Lösung titriren.

3. Chrom.

Noch mannigfaltiger, als beim Eisen, zeigt sich die Bildung verschiedenartiger Ionen beim Chrom, denn ausser

dem zwei- und dem dreiwerthigen Kation Cr existirt noch das zweiwerthige Anion der Chromsäure CrO_4'' und das gleichfalls zweiwerthige Anion der Dichromsäure Cr_2O_7''. Die beiden letzteren sind durchaus als verschiedene Verbindungen zu betrachten.

Analytisch kommt das zweiwerthige Chromion nicht in Betracht, da es so leicht in das dreiwerthige übergeht, dass es überhaupt nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln erhalten werden kann. Das dreiwerthige Chromion schliesst sich in seinem Verhalten den anderen dreiwerthigen Ionen, dem Aluminium- und dem Ferriion an; es ist etwas schwächer, als das erste und etwas stärker als das zweite. Durch Condensation entstehen aus dem Chromoxyd mehrere Basen von der allgemeinen Zusammensetzung $n\,Cr\,O_3\,H_3 - mH_2\,O$, die als Hydroxyde zusammengesetzter Chromsauerstoffionen zu betrachten sind. Dass es sich um neue Ionen, und nicht um blosse basische Salze handelt, geht daraus hervor, dass die Farbe und die analytischen Eigenschaften andere geworden sind, und dass der Uebergang der einen Art Salze in die andere nicht augenblicklich, sondern nur allmählig erfolgt. Für die analytische Praxis ist ferner wichtig, dass das Chromoxyd sich mit mehrbasischen Säuren mehrfach zu complexen Säuren vereinigt, die weder die Reaktionen des Chroms, noch die der betreffenden Säure mehr zeigen. Dies tritt beispielsweise sehr leicht bei der Schwefelsäure ein; das Kaliumsalz einer Chromschwefelsäure entsteht beim Erhitzen von krystallisirten Chromalaun und die wässerige Lösung des Produktes reagirt weder auf Chrom noch auf Schwefelsäure. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali lassen sich solche Verbindungen leicht zerlegen.

Chromoxyd ist in Alkalien mit grüner Farbe löslich; der Grund ist derselbe, wie beim Aluminium. Durch Kochen wird diese Lösung gefällt, indem ein wasserärmeres Oxyd entsteht, in dessen Lösung die Chromionen eine geringere Concentration haben, als in der alkalischen Flüssigkeit.

Diese ist daher übersättigt in Bezug auf das zweite Oxyd, und letzteres muss sich ausscheiden. In Ammoniak löst sich Chromoxyd nur spurenweise; die complexen Chromammoniakverbindungen, deren es eine grosse Zahl giebt, entstehen auf andere Weise. Zur Bildung eines Salzes, wie bei den Alkalien, ist das Ammoniak zu schwach.

Das Ion der Chromsäure, $Cr\,O_4''$, ist gelb gefärbt und schliesst sich in den Löslichkeitsverhältnissen seiner Salze der Schwefelsäure an. Es ist nur in neutraler oder basischer Lösung beständig; trifft es mit Wasserstoffionen zusammen, so wirken zwei derselben auf zwei Ionen $Cr\,O_4''$, und es entsteht unter Wasserbildung das Ion $Cr_2\,O_7''$, welches eine rothe Farbe hat. Infolge dieses Umstandes ist die Chromsäure eine schwache Säure und die in Wasser schwerlöslichen Chromate werden leicht von Säuren gelöst. Baryumchromat ist zur Abscheidung der Chromsäure schlecht geeignet, weil es sich nicht gut auswaschen lässt; besser ist Mercurochromat, doch muss man es wegen seiner Löslichkeit mit einer Lösung von Mercuronitrat auswaschen. Beim Glühen hinterlässt es Chromoxyd.

Mit Cyan bildet das Chrom ähnliche complexe Ionen wie das Eisen, doch von geringerer Beständigkeit.

4. Mangan.

Entgegen den Verhältnissen beim Chrom ist beim Mangan das zweiwerthige Ion das beständigere; das dreiwerthige ist so schwach, dass seine Salze in wässeriger Lösung überhaupt nicht bestehen, da sie alsbald hydrolytisch zersetzt werden. Nur einige unlösliche Manganisalze existiren als wohldefinirte Verbindungen, insbesondere das Phosphat.

Das Manganoion ist blassrosa gefärbt und verhält sich von seinen Verwandten dem Magnesium am ähnlichsten; insbesondere stimmt das Verhalten zum Ammoniak fast völlig mit dem des Magnesiums überein. Nur trübt sich die ammoniakalische Lösung beim Mangan, wenn sie an

der Luft steht, indem sich unlösliches Manganihydroxyd von brauner Farbe abscheidet.

Schwefelmangan ist von den Schwefelmetallen der Gruppe das löslichste und scheidet sich daher nur bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelammonium und nach längerem Stehen hinreichend vollständig ab; auch muss es mit Schwefelammonium ausgewaschen werden, damit nichts in Lösung geht. Andererseits wird die Entstehung des Niederschlages schon durch sehr geringe Mengen Säure, auch wenn sie nicht zu den starken gehört, verhindert.

Das Mangan bildet mit Sauerstoff zwei verschiedene Ionen von der Formel $Mn\,O_4$, die beide gleich zusammengesetzt sind, und sich nur durch ihre verschiedene Werthigkeit unterscheiden: das eine ist ein-, das andere zweiwerthig. Trotz der gleichen Zusammensetzung haben sie sehr verschiedene Eigenschaften; das einwerthige Ion $Mn\,O'_4$ ist intensiv roth gefärbt und schliesst sich in seinem Verhalten dem Ion der Ueberchlorsäure an, während das andere $Mn\,O_4''$ ebenso intensiv grün ist und Analogie mit der Schwefelsäure hat. Das zweiwerthige $Mn\,O''_4$ ist nur in alkalisch reagirenden Flüssigkeiten beständig; in sauren geht es in das einwerthige über. Da hierbei die Hälfte der Wasserstoffionen verschwinden muss, so wird der dazu erforderliche Sauerstoff von einem anderen Theil der Verbindung hergenommen, der dadurch zu Manganhyperoxyd reducirt wird.

Die starke Färbung der Manganate und Permanganate gewährt ein bequemes Hilfsmittel zur Erkennung von Mangansalzen aller Art; in Manganate führt man sie durch Schmelzen mit Kalium-Natriumcarbonat über; eine grüne Färbung der Schmelze zeigt die Gegenwart von Mangan an. Uebermangansäure bildet sich, wenn man Manganverbindungen mit Salpetersäure und Bleisuperoxyd erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt. Chlorverbindungen stören diese Reaktion, müssen daher vorher abgeschieden werden.

Kaliumpermanganat dient wegen seiner geschwinden Oxydationswirkung zur massanalytischen Bestimmung oxydirbarer Stoffe, wie Eisen, Oxalsäure u. s. w. Eisen oxydirt sich fast momentan, Oxalsäure braucht dagegen eine leicht zu beobachtende Zeit, bis die Wirkung abgelaufen ist; gegen Ende der Titration nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion sehr deutlich zu. Dies rührt von der Anhäufung des durch die Reduction gebildeten Mangansalzes her, durch welches die Oxydation katalytisch beschleunigt wird: setzt man von vornherein Mangansulfat hinzu, so nimmt der Vorgang alsbald einen geschwinderen Lauf. Auch überschüssige freie Säure beschleunigt den Process nach Massgabe der Concentration der freien Wasserstoffionen.

Infolge der starken Färbung des Permanganates bedarf es keines besonderen Indikators, wenn man damit titrirt; es ist dies einer der wenigen Fälle der Titration ohne Indikator.

Noch empfindlicher, als mit freiem Auge, kann man das Permanganation durch das Spektroskop erkennen. Sein Spektrum, das den Lösungen aller Salze der Säure in vollkommen gleicher Weise zukommt, weil in allen das gleiche farbige Ion enthalten ist, enthält fünf dunkle Streifen im Gelb und Grün, und zeigt sich noch in einer Verdünnung deutlich, bei welcher das Auge versagt.

5. *Kobalt und Nickel.*

Bei Kobalt und Nickel ist die Fähigkeit, dreiwerthige Ionen zu bilden, schon völlig geschwunden. Sie vermögen allerdings noch höhere Oxyde zu geben; doch sind diese nicht mehr basischer Natur, sondern vom Charakter der Hyperoxyde, die in verdünnten Säuren unlöslich sind und mit Salzsäure Chlor entwickeln.

Wir haben es bei diesen Metallen daher nur mit den zweiwerthigen Ionen, und daneben mit einigen complexen Verbindungen mit besonderen Reaktionseigenschaften zu

thun. Das Kobaltion ist roth, das Nickelion smaragdgrün gefärbt. Die nichtdissociirten Kobaltsalze sind meist dunkelblau gefärbt; in concentrirten Lösungen geht daher durch alle Ursachen, welche die Dissociation herabdrücken, die rothe Farbe in die blaue über. Hierzu gehört einerseits Erwärmen, andererseits der Zusatz stärker dissociirter Salze mit gleichem Anion. Am deutlichsten ist die Wirkung beim Zusatz von concentrirter Salzsäure zu Kobaltchlorid. Dass entgegen der gewöhnlichen Anschauung durch Erwärmen die Dissociation herabgedrückt werden kann, ist kein Widerspruch, sondern eine für den Fall der Ionendissociation vielfach nachgewiesene Thatsache.

Eine sehr auffallende Eigenthümlichkeit des Kobalts und Nickels besteht darin, dass die Salze zwar aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, dass aber die einmal gefällten Sulfide in verdünnten Säuren nicht mehr löslich sind. Wie diese Anomalie zu deuten ist, lässt sich zur Zeit noch nicht sagen. Vermuthen lässt sich einerseits, dass die Sulfide alsbald nach ihrer Fällung eine Umwandlung in eine weniger lösliche Form erleiden, andererseits, dass die Sulfide nur in der schwerlöslichen Form existiren, dass aber in den sauren Lösungen besonders hartnäckige Uebersättigungserscheinungen in Bezug auf das sich bildende Schwefelmetall ihr Wesen treiben. Die letztere Vermuthung ist weniger wahrscheinlich, da die Sulfide aus essigsaurer Lösung ohne Schwierigkeiten ausfallen. Eine auf die Aufklärung dieser Anomalie gerichtete Untersuchung würde von einigem Interesse sein[1].

Die Fähigkeit, complexe Ionen zu bilden, ist bei den Kobaltsalzen stärker ausgebildet, als bei denen des Nickels. Auf diesem Unterschiede beruhen die Methoden, die beiden

[1] Solche Versuche, die indessen wohl noch erweitert und vervollständigt werden müssten, sind inzwischen von A. Villiers (C. rend. 119, 1263. 1894) angestellt worden. Sie sprechen für die erste Auffassung.

sonst sehr ähnlichen Metalle zu trennen. Die bequemste dieser Methoden besteht in der Behandlung der gemengten Lösungen mit Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung. Es bildet sich dann Kaliumkobaltnitrit, das Kaliumsalz einer Nitrosokobaltwasserstoffsäure, ein Salz, das in überschüssigen Kaliumsalzen genügend schwerlöslich ist. Die Bildung des Salzes geht nur langsam vor sich; man muss die Flüssigkeit mehrere Stunden stehen lassen, um eine hinreichend vollständige Abscheidung zu erreichen. Es ist dies ein Beweis, dass es sich nicht um eine gewöhnliche Ionenreaktion, sondern um die Bildung eines complexen Salzes handelt. Nickel bildet unter gleichen Umständen keine derartige unlösliche Verbindung.

Eine andere Methode der Unterscheidung beruht auf dem verschiedenen Verhalten der complexen Cyanverbindungen. Die des Kobalts ist äusserst beständig und wird durch Säuren auch beim Kochen nicht zersetzt, während die entsprechende Nickelverbindung unter diesen Umständen schwerlösliches Nickelcyanür abscheidet.

Der gleiche Unterschied in der Beständigkeit der complexen Ionen zeigt sich bei den Ammoniakverbindungen. Beide Metalle werden aus ihren Lösungen durch Ammoniak erst als Hydroxyde gefällt, und dann durch einen Ueberschuss des Reagens gelöst. Während aber die Nickelammoniakverbindungen so zersetzlich sind, dass sie im festen Zustande schon an der Luft Ammoniak verlieren, so bildet das Kobalt unter Oxydation derart beständige Complexe, dass sie auch beim Erwärmen mit Alkali nicht zersetzt werden. Auch entsprechen die Verbindungen ganz verschiedenen Typen.

6. Zink.

Das Zink bildet nur zweiwerthige Ionen; höhere Oxydationsstufen sind bei ihm nicht bekannt. Ferner vermag das Zinkhydroxyd Wasserstoff als Ion abzuspalten, wobei

es das sehr schwache Säureion ZnO_2'' bildet, und schliesslich tritt es als Bestandtheil complexer Ionen mit Cyan, Ammoniak u. s. w. auf.

Dementsprechend löst sich das in Wasser unlösliche Zinkoxyd sowohl in Alkalien wie in Ammoniak auf; der Grund der Löslichkeit ist aber in beiden Fällen verschieden: im ersten Falle beruht sie auf der Bildung der Ionen ZnO_2'', im zweiten auf der complexer Zink-Ammoniakionen. Letztere sind ziemlich beständig, daher wird das Hydroxyd nicht hydrolytisch gespalten, und Zinkoxyd ist in Ammoniak auch ohne die Gegenwart überschüssigen Ammoniaksalzes löslich[1].

Schwefelzink ist weniger löslich, als die anderen Sulfide dieser Gruppe. Auch aus neutralen Salzen der starken Säuren fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff der grösste Theil des Zinks aus, und von der Natur der Säure des Zinksalzes hängt es ab, wieviel noch in Lösung bleibt. Denn das Gleichgewicht der Lösung mit dem festen Schwefelzink ist durch das Produkt der Concentrationen der Zink- und der Schwefelionen bestimmt; letztere ist wieder, da Schwefelwasserstoff eine sehr schwache Säure ist, im umgekehrten Verhältniss zu der Concentration der freien Wasserstoffionen aus der freigewordenen Säure. Die Concentration der Gesammtmenge des Schwefelwasserstoffs kann aus den (S. 136) angegebenen Gründen als constant angesehen werden. Je schwächer also die Säure dissociirt, und je concentrirter die Lösung des Zinksalzes ist, um so weniger Zink entgeht der Fällung. Da ferner die Dissociation der schwachen Säuren durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze beliebig herabgedrückt werden kann, so erweist sich die alte Praxis, die Fällung des Zinks bei Gegenwart eines Ueberschusses von Natriumacetat zu bewerkstelligen, als völlig zweckentsprechend.

---

[1] Diese Auffassung ist nicht ganz sicher, vgl. die Darlegungen über Magnesium S. 33.

Um die Fällung der Zinksalze durch Schwefelwasserstoff ganz zu verhindern, braucht man nur eine genügende Menge einer starken Säure zuzufügen. Die freien Wasserstoffionen derselben drücken die Dissociation des Schwefelwasserstoffs dann soweit herab, dass trotz des reichlich vorhandenen Zinks der Werth des Löslichkeitsprodukts nicht erreicht wird. Der Säurezusatz muss, wie hieraus hervorgeht, der Menge des Zinksalzes (bez. der Quadratwurzel daraus) annähernd proportional sein.





Zehntes Kapitel.

Metalle der Kupfergruppe.

VON den Metallen der Eisengruppe unterscheiden sich die nun zu besprechenden Metalle durch die Unlöslichkeit ihrer Sulfide in verdünnten starken Säuren. Nach dem früher Gesagten ist dieser Unterschied nur einer des Grades; auch lassen sich die zu erwartenden Zwischenstufen am Cadmium und Blei nachweisen. Im übrigen sind die Metalle dieser Gruppe von einander ziemlich verschieden, und Allgemeines lässt sich kaum über sie aussagen.

Von den hier zu besprechenden Metallen gehören einige zu den sogenannten edlen, und auch die anderen wird man geneigt sein, den Metallen der Eisengruppe gegenüber als edler zu bezeichnen. Durch dies etwas unbestimmte Wort wird eine ganz bestimmte Eigenschaft der Metalle angedeutet, die man ihre Ionisirungstendez nennen kann; als Mass derselben dient die auf ein Aequivalent berechnete Arbeit, welcher beim Uebergang des Metalles in den Ionenzustand gewonnen werden kann. Je grösser diese ist, um so leichter und schneller wird das Metall sich ionisiren, und umgekehrt. Beim Kalium hat diese Tendenz ihren grössten Werth; beim Aluminium, Zink, Zinn, Cadmium ist sie geringer, beim Blei fast Null, und bei den Metallen Kupfer, Antimon, Wismuth, Silber, Gold u. s. w. ist sie negativ, d. h. bei diesen Metallen kann umgekehrt

Arbeit gewonnen werden, wenn die Ionen sich in Metall verwandeln. Doch ist zu bemerken, dass diese Darlegungen nur für messbare Concentration der Ionen gelten; ist diese sehr klein (unterhalb der Grenze des analytischen Nachweises), so verschieben sich alle Metalle nach der Seite der weniger edlen. Die Grenze der edlen Metalle wird aber nicht durch diesen Umstand bestimmt, sondern dadurch, ob sich das Metall durch freien Sauerstoff oxydiren lässt, oder nicht.

Wie man sieht, sind die Metalle mit positiver Ionisirungstendenz die, welche sich unter Wasserstoffentwicklung in Säuren auflösen; dies rührt daher, dass die Ionisirungstendenz des Wasserstoffs nahezu Null ist. Im übrigen fällt die Reihe der Ionisirungstendenz mit der elektrischen Spannungsreihe der Metalle zusammen und ist deren exakter Ausdruck.

Einige Metalle zeigen in bestimmten Lösungen Abweichungen von der gewöhnlichen Spannungsreihe. Dies findet in allen den Fällen statt, wo die fraglichen Metalle sich in der Flüssigkeit zu complexen Verbindungen lösen, und die Verschiebung erfolgt stets in dem Sinne, dass das Metall sich wie ein weniger edles verhält. Die Ursache liegt darin, dass die oben erwähnte Arbeitsgrösse von der Concentration der Ionen in der Flüssigkeit abhängt, und zwar im umgekehrten Sinne: sie wird grösser, je kleiner die Concentration der Ionen wird. Ist also in der Flüssigkeit ein Reagens vorhanden, welches die entstehenden Ionen in dem Masse, wie sie sich bilden, wieder wegfängt, so bleibt dauernd eine vergrösserte Ionisirungstendenz bestehen und das Metall verhält sich wie ein weniger edles. Der umgekehrte Fall kann nicht eintreten, denn die Concentration der Ionen lässt sich zwar in jedem beliebigen Masse vermindern, ihrer Vermehrung ist aber wegen der begrenzten Löslichkeit der Metallsalze sehr bald eine unüberschreitbare Grenze gesetzt und deshalb kommt eine Ver-

schiebung der Stellung des Metalls nach der Seite der edleren nicht vor.

Die auffallendsten Erscheinungen dieser Art bietet das Cyankalium dar. Dass sie auf der besonderen Fähigkeit des Cyans zur Bildung complexer Verbindungen mit den Metallen beruhen, braucht nach dem Gesagten kaum hervorgehoben zu werden.

1. Cadmium.

Cadmium ist in seinen Reaktionen dem Zink sehr ähnlich, nur ist sein Sulfid weniger löslich, als das des Zinks, und fällt daher aus sauren Lösungen vollständiger aus, als dieses. Andererseits bedarf es schon einer ziemlich bedeutenden Concentration der freien Säure, um die Fällung zu verhindern, bez. gefälltes Cadmiumsulfid wieder aufzulösen. Im übrigen bestehen dafür genau dieselben Gesetze, wie beim Zink.

In einer anderen Beziehung macht sich beim Cadmium eine Erscheinung geltend, die beim Zink schwach angedeutet, beim Cadmium deutlicher wird, um beim Quecksilber die Reaktionen entscheidend zu beeinflussen: die geringe Dissociation der Halogenverbindungen. Während bei den bisher erörterten Metallen zwischen Sauerstoffsalzen und Halogensalzen in dieser Beziehung kein Unterschied merklich war, tritt er hier auf, und man muss auf die neuen Verhältnisse Acht haben, wenn man das analytische Verhalten richtig beurtheilen will.

Die Wirkung, welche eine geringe Dissociation eines löslichen Salzes ausübt, besteht darin, dass aus demselben die Niederschläge schwerlöslicher Verbindungen unvollkommener und schwieriger entstehen, und dass diese Niederschläge umgekehrt in solchen Reagentien, durch welche dies schwach dissociirte Salz entsteht, z. B. in den zugehörigen Säuren, viel löslicher sind, als unter gewöhnlichen

Umständen. Beim Cadmium ist dieser Unterschied noch nicht sehr deutlich; das Chlorid verhält sich fast genau, wie die anderen Salze, und nur das Jodid, dessen Dissociation die geringste ist, lässt Abweichungen erkennen. Jodwasserstoffsäure löst Schwefelcadmium viel reichlicher auf, als Salz- oder Salpetersäure von gleicher Concentration, und aus Lösungen von Jodcadmium lässt sich durch Schwefelwasserstoff Schwefelcadmium nur langsam und unvollständig ausfällen, wie schon vor längerer Zeit Hittorf angegeben hat.

Die Neigung des Cadmiums, complexe Ionen zu bilden, ist nicht gross. Das Hydroxyd ist allerdings in Ammoniak löslich, die schwerlöslicheren Salze, wie z. B. das Carbonat, sind es aber nicht mehr in beträchtlicherem Masse. Auch die complexe Cyanverbindung, deren Kaliumsalz nach der Formel $K_2Cd(CN)_4$ zusammengesetzt ist, ist weniger beständig, als viele ähnliche Verbindungen, d. h. das Ion $Cd(CN)_4''$ ist zu einem merklichen Masse in $Cd^{\cdot\cdot}$ und $4CN'$ gespalten. Denn es wird trotz der verhältnissmässig grossen Löslichkeit des Cadmiumsulfides von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung des Sulfides zersetzt, in seiner Lösung sind daher Cadmiumionen in erheblich grösserer Concentration vorhanden, als in der wässerigen Lösung des Cadmiumsulfids allein.

2. *Kupfer.*

Kupfer kann ein- und zweiwerthige Ionen, Cupro- und Curpriionen, bilden. Die einwerthigen ähneln denen des Silbers und den einwerthigen Quecksilberionen, die zweiwerthigen schliessen sich der Magnesiumgruppe an. Uebergänge zwischen beiden finden mehrfach und leicht statt.

Von den Salzen des einwerthigen Kupfers, den Cuprosalzen kennt man nur die Halogenverbindungen, welche mit zunehmendem Atomgewicht des Halogens schwerlös-

licher werden. Das Jodür ist schwerlöslich genug, um zur analytischen Abscheidung des Kupfers brauchbar zu sein. Setzt man zu einem Cuprisalz Jodkalium, so reagiren die Cupri- und die Jodionen derart aufeinander, dass sich Cuprojodür und freies Jod bilden: $Cu^{\cdot\cdot} + 2\,J' = CuJ + J$. Die Reaktion ist unvollständig, indem gleichzeitig der entgegengesetzte Vorgang stattfinden kann; soll sie vollständig werden, so muss eines der Reaktionsprodukte entfernt werden. Man setzt deshalb zur Bindung des Jods schweflige Säure hinzu, welche das Jod in Jodionen (Jodwasserstoffsäure) verwandelt; hierdurch wird gleichzeitig die Concentration einer der Componenten auf der linken Seite der Reaktionsgleichung erhöht, und die Abscheidung des schwerlöslichen Salzes vollständiger gemacht.

Der gleichen Reaktion kann man sich zur Abscheidung des Jods aus einem Gemenge der Halogenverbindungen bedienen, indem man dieses mit überschüssigem Kupfervitriol destillirt. Hier wird die Vollständigkeit der Reaktion durch die mechanische Entfernung eines der beiden Reaktionsprodukte, des freien Jods, erzielt.

Aehnliche Vorgänge entstehen beim Zusammentreffen von Cupriionen mit Cyan- und Rhodanionen. Im ersten Falle wird genau wie beim Jod die Hälfte des Cyans frei und entweicht gasförmig. Im zweiten entstehen mannigfaltige Zersetzungsprodukte, wenn man nicht durch den Zusatz von Reductionsmitteln dafür sorgt, dass das Rhodan wieder in den Ionenzustand übergeführt wird.

Der umgekehrte Vorgang, die Umwandlung von Cupro- in Cupriionen tritt ein, wenn Kupferoxydul mit starken Sauerstoffsäuren übergossen wird. Dann erfolgt die Reaktion $2\,Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$ d. h. es bildet sich aus zwei einwerthigen Cuproionen ein zweiwerthiges Cupriion und metallisches nicht ionisirtes Kupfer. In sehr verdünnten Lösungen dürfte es wohl möglich sein, auf passende Weise, z. B. durch Wechselwirkung von Silbersulfat mit Kupferchlorür,

gelöstes Cuprosulfat zu erhalten, doch sind mir Versuche hierüber nicht bekannt[1].

Mit dem Schwefel bildet das Kupfer gleichfalls zwei Verbindungen, die den beiden Oxydationsstufen entsprechen, doch wird in wässeriger Lösung die zweite nicht rein erhalten, sondern der Niederschlag besteht zum Theil aus Kupfersulfür und freiem Schwefel. Man muss daher, wenn man ihn zu quantitativen Bestimmungen benutzen will, durch Glühen im Wasserstoffstrom in Kupfersulfür überführen.

Schwefelkupfer ist zwar bedeutend weniger löslich, als Cadmiumsulfür, doch kann man immerhin noch durch mittelstarke Salzsäure die Fällung verhindern. Die Fällung lässt sich in solchen Fällen schon durch blosse Verdünnung erreichen, indem dadurch die Concentration der Salzsäure abnimmt, während die des Schwefelwasserstoffs dieselbe bleibt, wenn man weiter das Gas bis zur Sättigung einleitet.

Beide Kupferionen, das ein- und das zweiwerthige, bilden mit Ammoniak complexe Ionen; die letzten sind blau, die ersteren farblos, doch gehen sie äusserst leicht durch Oxydation in die anderen über. Die Verbindungen sind so beständig, dass die meisten schwerlöslichen Kupfersalze sich in Ammoniak lösen; die Schwefelverbindung macht eine Ausnahme. Ebenso leicht tritt das Kupfer in das Hydroxyl organischer und anorganischer Oxydverbindungen ein, und wird durch die gewöhnlichen Fällungsreagentien ausser Schwefelwasserstoff unfällbar.

Besonders wenig in Bezug auf Kupferionen dissociirt ist unter den complexen Verbindungen das Cyancuproion. Demgemäss sind alle Kupfersalze in überschüssigem Cyankalium löslich, darunter auch das Sulfür. Das letztere Verhalten unterscheidet das Kupfer von allen anderen Metallen dieser Gruppe.

---

[1] Die Existenz von Cuprosulfat ist in letzter Zeit durch Förster und Seidel (Ztschr. f. anorg. Ch. 14, 106. 1897,) sehr wahrscheinlich gemacht worden.

3. *Silber.*

Silber bildet als solches nur einwerthige Ionen, ist aber sehr geneigt, complexe Ionen zu bilden. Analytisch ist es durch die Schwerlöslichkeit seiner Halogenverbindungen charakterisirt, welche mit dem Atomgewicht der Halogene zunimmt.

Fällt man ein Gemenge verschiedener löslicher Halogenverbindungen mit Silbernitrat, so enthält der Niederschlag hauptsächlich das Halogen von höherem Atomgewicht. Doch erfolgt auf diese Weise keine vollständige Abscheidung des letzteren, sondern in der Flüssigkeit bleiben die Halogenionen im Verhältniss der Löslichkeitsprodukte ihrer Silberverbindungen nach. Ist daher in einer Lösung, wie z. B. im Meerwasser eine kleine Menge Brom neben sehr viel Chlor enthalten, so ist die Abscheidung des ersteren durch Fällung mit Silbernitrat äusserst unvollständig. Man muss in solchen Fällen durch passende Mittel, z. B. durch Ausziehen der zur Trockne gebrachten Salze mit Alkohol das Verhältniss des Broms zum Chlor in der zu fällenden Flüssigkeit nach Möglichkeit steigern. Könnte man sicher sein, dass der Niederschlag mit der Flüssigkeit im richtigen chemischen Gleichgewicht ist, so liesse sich der in Lösung bleibende Theil des Broms berechnen, da er ein ganz bestimmter Bruchtheil des vorhandenen Chlors sein muss. Hierbei ist vorausgesetzt, dass das Brom in keiner geringeren Menge vorhanden ist, als dem Gleichgewicht entspricht. Ist dies nicht der Fall, so enthält der Niederschlag überhaupt kein Brom, sondern besteht aus reinem Chlorsilber; dieser Umstand kann zur Prüfung dienen, ob die genannte Voraussetzung erfüllt ist.

Mit Ammoniak vereinigt sich das Silber zu einem complexen Ion, das zwei Atome des ersteren auf ein Atom Silber enthält. Die Verbindung gehört zu den beständigeren ihrer Art; in ihrer Lösung haben die Silberionen eine geringere Concentration, als in der wässerigen Lösung des Chlor-

silbers, was aus der Löslichkeit des letzteren in Ammoniak hervorgeht. Beim Bromsilber ist die Löslichkeit annähernd eine solche, dass die Concentration der Ionen die gleiche ist, Jodsilber ist erheblich weniger löslich und wird daher von Ammoniak kaum merklich aufgenommen.

Noch etwas beständiger, als die Ammoniakverbindung, ist das complexe Ion, welches Silber mit dem Anion der Thiosulfate bildet, indem es an die Stelle des an Schwefel gebundenen Metalls tritt. Daher lösen sich in thioschwefelsaurem Natron nicht nur alle Silberverbindungen, die in Ammoniak löslich sind, sondern auch einige, die es nicht, oder vielmehr nur in geringer Menge sind, wie z. B. Bromsilber.

Die beständigste von den complexen Silberverbindungen ist das Cyansilberion, dessen Zusammensetzung $Ag(CN)_2''$ ist. Seine Bildung erfolgt so leicht und schnell, dass man die Reaktion zum Titriren des Cyans benutzen kann. Man macht die Flüssigkeit alkalisch und setzt Silbernitrat dazu; so lange Cyanionen im Ueberschusse vorhanden sind, bleibt die Lösung klar; ist das Verhältniss von einem Atom Silber auf zwei Atome Cyan überschritten, so tritt eine Fällung von Cyansilber ein.

Cyankalium löst alle Silbersalze mit Ausnahme des Schwefelsilbers auf; letzteres ist nächst dem Schwefelquecksilber das schwerlöslichste Sulfid dieser Gruppe. Schon bei den oben dargelegten Verhältnissen der Thiosulfate zum Silber hat sich die grosse Verwandtschaft des Schwefels zum Silber geltend gemacht. Aus dem gleichen Grunde zersetzt metallisches Silber Schwefelwasserstoff unter Wasserstoffentwicklung, wie Zink Salzsäure zersetzt; der Charakter der „edlen“ Metalle ist hier ganz verschwunden. Auch in Cyankalium muss sich Silber unter Wasserstoffentwicklung lösen; der Versuch zeigt wirklich eine merkliche Löslichkeit.

Silbersalze werden allgemein als Reagens auf Halogene benutzt, doch reagiren sie wie schon erwähnt nur, wenn diese als Ionen zugegen sind. Die langsame Fällung, welche

organische Halogenverbindungen, die man nicht als Salze im gewöhnlichen Sinne betrachten kann, mit Silber geben, scheint mir ein Beweis dafür, dass auch solche Stoffe spurenhaft dissociirt sein können.

4. Quecksilber.

Quecksilber bildet ein- und zweiwerthige Ionen; die ersten sind dem Silber, die anderen dem Cadmium ähnlich. Auch mit dem Kupfer zeigen sich manche übereinstimmende Verhältnisse. Besonders charakteristisch für das Quecksilber ist seine Neigung, wenig dissociirte Verbindungen zu bilden, was zu einer grossen Anzahl „anomaler" Reaktionen Anlass giebt.

Das einwerthige oder Mercuroion bildet wie das Silber schwerlösliche Halogenverbindungen, deren Löslichkeitsreihe mit der beim Silber übereinstimmt. Von den entsprechenden Silberverbindungen unterscheiden sie sich durch die Bildung unlöslicher schwarz gefärbter Ammoniakverbindungen; während Chlorsilber sich in wässerigem Ammoniak auflöst, färbt sich Quecksilberchlorür damit nur schwarz. Mit dem Kupfer bestehen einige Aehnlichkeiten bezüglich der wechselseitigen Umwandlung der ein- und zweiwerthigen Ionen, doch auch auffallende Gegensätze. So geht zwar das Oxydul sehr leicht in das Oxyd über, von den Halogenverbindungen sind aber im Gegensatz zum Kupfer beim Quecksilber die zweiwerthigen weit beständiger als die einwerthigen. Mercurosulfid existirt nicht, denn im Augenblicke seiner Bildung zerfällt es in Mercurisulfid und metallisches Quecksilber. Mercurisulfid ist dagegen eine äusserst beständige Verbindung; es ist vermöge seiner Schwerlöslichkeit das einzige Schwefelmetall, welches sich nicht in Salpetersäure löst. Einigen Anschluss an die Schwefelmetalle der nächsten Gruppe zeigt es insofern, als es von Schwefelkalium, allerdings nur in concentrirter Lösung und bei Gegenwart von Aetzkali aufgelöst wird; beim Verdünnen fällt es wieder aus. Schwefelammonium löst es nicht.

Das zweiwerthige Mercuriion zeigt sich in den Sauerstoffsalzen, die normal dissociirt sind, als ein sehr schwach basisches Ion; seine Salze sind in wässeriger Lösung zum grossen Theil hydrolytisch gespalten, denn man kann nur durch einen Ueberschuss freier Säure eine klare Lösung erhalten. Die Halogenverbindungen sind dagegen beim Auflösen ganz beständig, gleichzeitig sind ihre Reaktionen in vielen Stücken von denen der Sauerstoffsalze abweichend. Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit zeigt sich, dass die Halogenverbindungen des Quecksilbers äusserst wenig dissociirt sind, so dass ihre Lösungen Mercuriionen nur in sehr geringer Concentration enthalten. Da, wie wir früher gesehen haben, Verbindungen von geringer Dissociation immer entstehen, wenn ihre Ionen zusammenkommen, so nehmen auch die Sauerstoffsalze des Quecksilbers die Reaktionen der Halogenverbindungen an, wenn sie mit löslichen Halogenverbindungen irgendwie zusammentreffen. Auch tritt in diesem Falle eine erhebliche Wärmeentwicklung ein, während sonst für die Wechselwirkung neutraler Salze das Gesetz der Thermoneutralität gilt, nämlich die Wärmewirkung Null ist.

Quecksilberoxyd ist den meisten Säuren gegenüber eine sehr schwache Base; bringt man es aber mit den Halogenverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle zusammen, so nimmt die Flüssigkeit sofort eine stark alkalische Reaktion an. Die Wirkung ist bei den Chloriden am schwächsten, bei den Jodiden am stärksten; Jodkalium wird zu 90 Prozent von Quecksilberoxyd zerlegt. Der Vorgang beruht einerseits auf der geringen Dissociation der entsprechenden Quecksilberverbindungen, andererseits auf der Vereinigung der letzteren mit überschüssigem Halogenalkali zu den Alkalisalzen sehr beständiger Quecksilberhalogenwasserstoffsäuren. Die Beständigkeit dieser complexen Verbindungen nimmt gleichfalls mit steigendem Atomgewicht des Halogens zu.

Auf derselben Ursache beruht die umgekehrte Erscheinung, dass die Halogenverbindungen des Quecksilbers durch Alkalien nur schwer zersetzt werden. Quecksilberchlorid braucht dazu einen bedeutenden Ueberschuss, und Quecksilberjodid wird durch Alkali überhaupt nicht angegriffen. Seine Zerlegung kann indessen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelalkalien bewerkstelligt werden.

Die gleichen Umstände erklären schliesslich auch die Reaktionen, die dem von Liebig angegebenen Verfahren zur massanalytischen Bestimmung des Chlors (als Ion) zu Grunde liegen. Eine Lösung von Mercurinitrat in etwas überschüssiger Salpetersäure giebt mit Harnstoff einen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid und Harnstoff entsteht keiner. Die Ursache ist, dass in ersterer Lösung, mehr Mercuriionen enthalten sind, als dem Löslichkeitsprodukt der schwerlöslichen Harnstoffverbindung entspricht; in der Quecksilberchloridlösung dagegen sind Mercuriionen nur in sehr geringer Anzahl vorhanden, und der kritische Werth wird nicht erreicht. Ist demnach in einer Lösung ein Chlorid neben Harnstoff enthalten, und wird Mercurinitrat zugefügt, so tritt so lange keine Fällung ein, als dieses noch Chlor vorfindet, um Chlorid zu bilden; der erste Ueberschuss des Nitrats darüber erzeugt Fällung.

Die grosse Verwandtschaft des Quecksilbers zum Schwefel bewirkt, dass Quecksilberoxyd auf Natriumthiosulfat und Natriumsulfid ebenso reagirt, wie auf Jodkalium: es entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit. Eine gleiche Wirkung tritt mit Cyankalium, Rhodankalium, Kaliumnitrit ein; in allen Fällen bilden sich complexe Verbindungen, in denen das Quecksilber nur äusserst wenige Ionen bildet. Auch in organischen Verbindungen, die Wasserstoff an Schwefel oder Stickstoff gebunden enthalten, vertritt Quecksilber diesen mit besonderer Leichtigkeit; aus solchen Lösungen fällt Alkali gleichfalls kein Quecksilberoxyd, oder fällt es nur unvollkommen.

Auf gleichen Ursachen beruht die Wirkung des Jodkaliums auf Mercurosalze, wobei sich die Hälfte des Quecksilbers in metallischem Zustande ausscheidet. Die Reaktion ist ähnlich, wie die Wirkung der Säuren auf Cuprosalze; zwei einwerthige Mercuroionen geben ein Atom metallisches Quecksilber und ein zweiwerthiges Mercuriion, welch letzteres alsbald in Kaliumquecksilberjodid übergeht.

Beim Fällen der Mercurisalze mit Schwefelwasserstoff entsteht zuerst ein weisser Niederschlag, der allmählich roth, braun und endlich schwarz wird. Der weisse Körper ist eine Verbindung von Schwefelquecksilber mit dem vorhandenen Quecksilbersalz, die allmählich durch den überschüssigen Schwefelwasserstoff zersetzt wird. An der Luft oxydirt sich Schwefelquecksilber nicht, wie es sonst fast alle Schwefelmetalle thun, weil es, wie aus dem Mitgetheilten hervorgeht, viel beständiger ist, als das Oxyd oder das Sulfat.

Ein weiterer Fall, wo das Quecksilber eine complexe Verbindung stabilster Art bildet, liegt beim Cyan vor. Quecksilbercyanid besitzt überhaupt kein messbares elektrisches Leitvermögen mehr; es wird weder durch Aetzkali, noch durch ein anderes Reagens mit Ausnahme von Schwefelwasserstoff, resp. Schwefelalkalien gefällt. Mit Cyankalium giebt es das sehr beständige Kaliumsalz der Quecksilbercyanwasserstoffsäure. Es kann als Typus einer durch das Fehlen der elektrolytischen Dissociation reaktionsunfähig gemachten Verbindung angesehen werden und ist auch trotz der grossen Giftigkeit seiner Bestandtheile (wenn diese als Ionen vorkommen) ohne erhebliche Giftwirkung (Paul und Krönig, Ztschr. f. physik. Chemie 21, 414. 1896).

5. *Blei.*

Im Gegensatz zum Quecksilber hat das Blei nur sehr wenig Neigung, complexe Verbindungen zu bilden; seine Reaktionen sind daher fast alle normal.

Das Blei bildet nur eine Art Ionen, nämlich zweiwerthige; sein höheres Oxyd ist der elektrolytischen Dissociation nicht in analytisch nachweisbarem fähig. Ausserdem kann das Bleihydroxyd ähnlich wie das Zinkhydroxyd noch Wasserstoff unter Bildung eines sauerstoffhaltigen Anions abspalten, wie aus seiner Löslichkeit in Alkalien hervorgeht. Die bei den anderen Schwermetallen so allgemein vorhandene Fähigkeit, mit Ammoniak und Cyan complexe beständige Verbindungen zu bilden, besitzt das Blei nicht; die einzige anomale Reaktion, die in Betracht kommt, ist die Vertretung des Hydroxylwasserstoffs in organischen Oxyverbindungen. Hierbei entstehen in alkalischen Flüssigkeiten lösliche Salze complexer bleihaltiger Säuren; in basisch weinsaurem Ammon z. B. lösen sich die schwerlöslichen Bleisalze auf. Ein gleiches Lösungsvermögen für solche besitzt Natriumthiosulfat, welches mit Bleisalzen in das Salz einer Bleithioschwefelsäure übergeht, doch zersetzt sich diese Verbindung sehr schnell unter Abscheidung von Schwefelblei, und wird analytisch nicht verwerthet.

Zur analytischen Abscheidung des Bleis dient das Sulfat. Es hat ungefähr die Löslichkeit des Strontiumsulfats; man muss daher zur Fällung einen reichlichen Ueberschuss von Schwefelsäure anwenden, und verdrängt diese beim Auswaschen durch Alkohol. Vom Baryumsulfat, dem es ähnlich sieht, unterscheidet man es durch seine Löslichkeit in weinsaurem Ammon.

Bleisulfid gehört zu den weniger schwerlöslichen Sulfiden; seine Fällung wird schon durch mässig concentrirte Salzsäure verhindert. Man thut daher gut, in verdünnter Lösung zu fällen.

Die Halogenverbindungen des Bleis sind nicht schwerlöslich genug, um analytisch gut verwerthbar zu sein. Das Jodid bildet in concentrirter Lösung mit Jodkalium ein lösliches complexes Salz; durch viel Wasser wird dieses in seine Bestandtheile zerlegt. Daher nimmt in Jodkalium-

lösungen von steigender Concentration die Löslichkeit des Jodbleis erst wegen der Vermehrung der Jodionen ab, und sodann wegen der Bildung des complexen Salzes zu.

6. Wismuth.

Dem Typus seiner Verbindungen nach ist das Wismuth zu Arsen und Antimon zu stellen, welche der nächsten Gruppe der Metalle angehören. Der allgemeinen Regel gemäss, dass mit wachsendem Atomgewicht die sauren Eigenschaften abnehmen, hat das Wismuth diese bereits in solchem Grade eingebüsst, dass sein Sulfid nicht mehr im Stande ist, mit den Alkalisulfiden lösliche Sulfosalze zu bilden ausser in sehr concentrirter Lösung. Daher muss es analytisch zur Kupfergruppe gerechnet werden.

Das Wismuth bildet ein dreiwerthiges Kation, von sehr schwach basischem Charakter. Seine Salze werden alle durch Wasser sehr stark hydrolytisch gespalten und geben dabei Niederschläge schwerlöslicher basischer Salze. Diese Reaktion ist für Wismuth charakteristisch. In vielen Fällen lassen sich die entstehenden Verbindungen als Salze des einwerthigen Ions $BiO^{\cdot}$ auffassen, welches gewisse Aehnlichkeiten mit Silber oder dem einwerthigen Quecksilber zeigt. Insbesondere das Chlorid BiOCl gleicht nicht nur in der Schwerlichkeit, sondern auch im äusseren Habitus dem Chlorsilber und dem Calomel.

Die Neigung zur Bildung complexer Salze ist beim Wismuth so gut wie gar nicht vorhanden; weder Cyan, noch Ammoniak wirken lösend auf schwerlösliche Wismuthsalze ein; Wismuth wäre das einzige Schwermetall, welches keine anomalen Reaktionen zeigte, wenn nicht auch durch organische Oxyverbindungen die Fällung des Wismuthoxydes verhindert würde.





Elftes Kapitel.

Die Metalle der Zinngruppe.

1. *Allgemeines.*

Die Metalle der letzten Gruppe bilden wie die der vorigen gleichfalls Sulfide, die in verdünnten starken Säuren schwer löslich sind, die sich aber von denen der vorigen dadurch unterscheiden, dass sie in Schwefelalkalien sich auflösen. Diese Löslichkeit beruht auf der Bildung von Sulfosalzen, d. h. Salzen, die den Sauerstoffsalzen ähnlich zusammengesetzt sind, nur dass sie Schwefel an der Stelle von Sauerstoff enthalten. Die so gebildeten Alkalisalze sind in Wasser löslich und zerfallen beim Ansäuern unter Abscheidung der Metallsulfide und Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Primär wird die freie Sulfosäure gebildet; diese aber ist unbeständig und zerfällt auf die angegebene Weise. Man kann fragen, warum dies geschieht, da doch sowohl im Neutralsalz wie in der freien Säure dasselbe Ion enthalten ist, dessen Beständigkeit durch die blosse Gegenwart des anderen Ions nicht beeinflusst werden dürfte. Die Antwort liegt darin, dass das neben dem Metallsulfid mögliche Zersetzungsprodukt, Alkalisulfid einerseits, Schwefelwasserstoff andererseits sehr verschieden dissociirt ist; da letzterer eine sehr wenig dissociirte Verbindung ist, so bildet er sich in möglichst grosser Menge, was den Zerfall des Complexes zur Folge hat. Ein Ueberschuss starker Säure wirkt dabei aus zwei Gründen zer-

setzend: einmal drückt er die Dissociation des Schwefelwasserstoffs noch weiter herab, und erhöht so die Tendenz zur Zersetzung, andererseits wird die Geschwindigkeit des Zerfalls katalytisch durch die Gegenwart der Wasserstoffionen erhöht. Schliesslich wirken die Säuren auch noch der Neigung der Sulfide, in den colloidalen Zustand überzugehen, am besten entgegen. Allerdings muss auch hier ein Zuviel vermieden werden, da einige der hier in Betracht kommenden Sulfide in stärkeren Säuren löslich sind.

Die Fähigkeit, Sulfosalze zu bilden, hängt auf das engste mit der Eigenschaft derselben Metalle zusammen, mit Sauerstoff vorwiegend Oxyde sauren Charakters zu bilden. Ebenso wie diese sich in Alkali lösen, lösen sich Sulfide in Schwefelalkalien.

2. *Zinn.*

Zinn bildet zweiwerthige Kationen: seine höhere Sauerstoffverbindung ist ein Säureanhydrid, doch ist die Existenz vierwerthiger Zinnionen nicht ausgeschlossen. Die Eigenschaften des Stannoions sind eigenartig und haben keine Aehnlichkeit mit denen der bisher besprochenen Metalle. Sehr charakteristisch ist der leichte Uebergang der Stannoverbindungen in die der höheren Reihe, wodurch sie als kräftige Reductionsmittel wirken.

Stannohydroxyd ist in Alkalien löslich; es kann daher ein Anion SnO''_2 bilden. Die alkalische Lösung ist ein ausserordentlich kräftiges Reductionsmittel, und reducirt sogar Wismuthsalze aus ihren Lösungen unter Bildung eines charakteristischen Niederschlages von schwarzer Farbe. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich allmählich metallisches Zinn aus, indem gleichzeitig zinnsaures Salz gebildet wird. Der Vorgang kann so aufgefasst werden, dass das zweiwerthige Ion SnO''_2 der Stannite in das gleichfalls zweiwerthige Ion SnO''_3 der Stannate übergeht; der dazu erforderliche Sauerstoff wird einem zweiten SnO_2 entzogen.

In Formeln lautet der Vorgang: $2\ K_2SnO_2 + H_2O = K_2SnO_3 + 2\ KOH + Sn$.

Wie aus der Löslichkeit des Stannohydroxyds in Alkalien schon geschlossen werden kann, ist es eine sehr schwache Basis, d. h. eine Substanz, die nur schwierig ihr Hydroxyl abgiebt, und deren Metall mit dem Sauerstoff verbunden zu bleiben strebt. Die Stannosalze reagiren daher sauer und sind hydrolytisch gespalten.

Schwefelwasserstoff giebt mit Stannosalzen einen schwarzbraunen Niederschlag von Zinnsulfür, der für sich in Schwefelammonium nicht löslich ist; gelbes Schwefelammonium löst ihn dagegen unter Schwefelung auf, indem sich Ammoniumsulfostannat, $(NH_4)_2Sn\ S_3$, bildet. Da dieser Vorgang keine einfache Ionenreaktion ist, so braucht er eine messbare Zeit zu seiner Vollendung und man muss einige Zeit schwach erwärmen und das Ausziehen mit erneutem Schwefelammonium wiederholen, um die Reaktion zu vollenden. Aus der Lösung fällt Säure gelbes Zinndisulfid.

Zinnsäure kommt in mehreren Modificationen vor, die leicht in einander übergehen. Im Wasser ist sie wohl kaum im eigentlichen Sinne löslich; wohl aber bildet sie sehr leicht colloide Lösungen, aus denen sie durch die gewöhnlichen Mittel abgeschieden werden kann; am wirksamsten zeigen sich Schwefelsäure und schwefelsaure Salze. Die Lösung von Zinntetrachlorid in Wasser enthält zwar, wie aus den thermochemischen Versuchen von Thomsen und den elektrolytischen von Hittorf hervorgeht, keine bestimmbare Menge von vierwerthigen Sn-Kationen; doch deuten mehrere Reaktionen, insbesondere die reducirenden Wirkungen der salzsauren Stannolösungen auf das Vorhandensein wenigstens einer geringen Menge solcher Ionen hin. Gleichzeitig müsste dann in der Lösung eine gewisse Menge nichtdissociirtes Zinntetrachlorid vorhanden sein.

Aus der Lösung des Zinntetrachlorids fällt beim Neutralisiren mit Alkali oder Ammoniak gallertartige Zinnsäure

heraus. Da, wie erwähnt, keine irgend erhebliche Menge dissociirtes oder nichtdissociirtes Stannichlorid in der Lösung vorhanden ist, so ist der Vorgang vielleicht darauf zurückzuführen, dass einige Colloide in saurer Lösung sehr lange gelöst bleiben können, während sie bald gerinnen, sowie man die Lösung genau neutralisirt. Kieselsäure verhält sich ganz ebenso; neutralisirt man verdünntes Wasserglas genau, so gerinnt die Flüssigkeit sehr bald, ein starker Ueberschuss von Säure lässt sie dagegen klar bleiben. Aufzuklären bleibt allerdings in Bezug auf die Zinnsäure, dass sie sich nach der Fällung durch Neutralisiren wieder leicht in Säuren löst. In Alkalien ist die gefällte Zinnsäure natürlich leicht löslich; Ammoniak ist zu schwach dazu, oder sie ist für Ammoniak zu schwach, was dasselbe ist.

3. *Antimon.*

Antimon bildet dreiwerthige Ionen von sehr schwach basischem Charakter. Ausserdem giebt es ein Pentoxyd, welches das Anhydrid einer gleichfalls sehr schwachen Säure ist. Diese kann wie die Phosphorsäure in mehreren Modificationen auftreten, doch gehen sie viel leichter in einander über, als bei der Phosphorsäure.

Die Salze des dreiwerthigen Antimons werden durch Wasser so stark hydrolytisch gespalten, dass sie nur bei einem sehr starken Ueberschuss freier Säure sich in Lösung halten können. Um sie bequemer handhaben zu können, benutzt man die sehr ausgeprägte Fähigkeit des Antimons, als einwerthiges Antimonyl SbO den Hydroxylwasserstoff organischer Oxyverbindungen vertreten zu können. Die dabei entstehenden Verbindungen sind so beständig, dass sie auch in saurer Lösung fortbestehen, was wiederum eine Folge der sehr schwachen basischen Eigenschaften des Antimonoxyds ist. Am meisten wird in der Analyse die

Weinsäure für diesen Zweck angewandt; die dabei entstehende Antimonylweinsäure wird bei Gegenwart überschüssiger Weinsäure durch Wasser und verdünnte Säuren nicht zersetzt, so dass man mit Weinsäure versetzte Antimonlösungen mit Wasser verdünnen kann, ohne dass Fällung eintritt.

Durch Schwefelwasserstoff werden Antimonlösungen gefällt und gelbrothes Antimontrisulfid scheidet sich ab. Dieses ist in concentrirter Salzsäure etwas löslich; man muss daher aus verdünnter Lösung fällen. Das Trisulfid löst sich in gelbem Schwefelammonium unter Aufnahme von Schwefel und Bildung von Sulfantimoniat auf; aus der Lösung fällen Säuren gelbrothes Antimonpentasulfid unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Die Theorie aller dieser Reaktionen ist oben gegeben worden.

Löst man in mässig concentrirter Salzsäure Antimonsulfid bis zur Sättigung, und verdünnt die Flüssigkeit mit Wasser, so fällt ein Niederschlag von Trisulfid aus. Da in der verdünnten Lösung Salzsäure und Schwefelwasserstoff, die sich gegenüber dem Antimon das Gleichgewicht halten, in demselben Verhältniss stehen, wie in der concentrirten, so scheint kein Grund für die Fällung vorzuliegen. Die Ursache ist darin zu suchen, dass bei steigender Verdünnung die Dissociation des Schwefelwasserstoffs, welcher eine schwache Säure ist, viel schneller zunimmt, als die der Salzsäure, welche schon in stärkerer Lösung weitgehend dissociirt ist, und daher durch die Verdünnung nicht mehr viel gewinnen kann. Doch ist dies nur einer der mitwirkenden Umstände; die vollständige Lösung der Aufgabe würde auf verwickeltere Betrachtungen führen, die über den Rahmen dieses Buches hinausgehen.

Antimonoxyd löst sich in Alkali auf; es ist also im Stande, ein Anion zu bilden. Nach der Zusammensetzung des krystallisirten Natriumsalzes ist dies einwerthig und hat

die Formel SbO'_2. Die Lösung wirkt als Reductionsmittel, indem SbO'_2 in SbO'_3 übergeht.

Von den Salzen der Antimonsäure kommt das Natriumsalz in Betracht, welches nach dem Typus der Pyrophosphate als saures Salz sich bildet und wegen seiner Unlöslichkeit zum Nachweis des Natriums benutzt wird.

Antimontrifluorid wird durch Wasser nicht gefällt. Bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung erweist es sich, dass diese sehr schlecht leitet: Antimonfluorid ist also nur in geringerem Grade dissociirt und der Gehalt der Lösung an Antimonionen ist zu klein, um mit den Hydroxylionen des Wassers den Werth des für Antimonoxyd gültigen Löslichkeitsprodukts zu ergeben. Noch beständiger ist es bei Gegenwart überschüssiger Flusssäure; es bildet sich dabei eine Antimonfluorwasserstoffsäure, nach Art der Borfluorwasserstoffsäure, welche eine noch viel geringere Menge Antimonionen abspaltet.

4. *Arsen.*

Arsen bildet ein Mittelglied zwischen den Metallen und den Nichtmetallen; es ist kaum mehr im Stande, ein elementares Kation zu bilden, wohl aber bildet es zusammengesetzte Anionen verschiedener Art. Von diesen sind analytisch wichtig die Ionen der arsenigen, der Arsensäure und die entsprechenden Schwefelverbindungen.

Arsentrioxyd löst sich in Salzsäure schneller und reichlicher als in reinem Wasser. Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass zwischen den Ionen der Salzsäure und denen des Trioxyds, so wenig von den letzteren auch nach der sehr kleinen Leitfähigkeit vorhanden sind, eine Reaktion stattfindet. Auf den Rückgang der Säuredissociation durch die Salzsäure kann man die Erscheinung nicht zurückführen, denn wenn auch die verhältnissmässige Aenderung gross ist, so ist doch wegen der äusserst geringen Menge der Säureionen die absolute Zunahme des nichtdissociirten An-

theils fast Null. Und da das Lösungsgleichgewicht ebenso mit diesem Theil wie mit dem dissociirten stattfindet, so kann sich die Löslichkeit aus diesem Grunde nicht messbar ändern. Es bleibt somit nur die Annahme übrig, dass in der Lösung Arsentrichlorid sich im dissociirten und nichtdissociirten Zustande vorfindet. Letzteres wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass aus der salzsauren Lösung sich beim Erhitzen Arsenchlorür verflüchtigt. Somit dürften in der fraglichen Lösung allerdings elementare Arsenkationen anzunehmen sein, wenn auch zur Zeit kein Mittel bekannt ist, ihre Concentration zu bestimmen. Eine Förderung der Frage lässt sich von der Untersuchung der Löslichkeit des Arsentrioxyds in anderen Säuren erwarten.

Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Lösungen der arsenigen Säure Arsentrisulfid; alkalische Lösungen werden nicht gefällt. In neutralen Lösungen entsteht, namentlich wenn sie wenig fremde Stoffe enthalten, colloides Sulfid, welches durch das Filter geht; durch Zusatz von Säure kann es zum Gerinnen gebracht werden. Das Sulfid ist in Säuren sehr schwer löslich; Salzsäure von solcher Concentration, dass sie leicht Antimonsulfid löst, ist darauf ohne Einwirkung, was zur Trennung der beiden Stoffe benutzt werden kann. Dieses Verhalten beruht nicht nur auf der Schwerlöslichkeit des Arsensulfids, sondern mindestens eben so sehr auf dem Umstande, dass Arsen nur schwierig Kationen bildet.

Arsentrisulfid ist nicht nur in Schwefelammonium, sondern auch mit Ammoniak, ja sogar in Ammoniumcarbonat löslich; auch dieser letzte Umstand kann zu seiner Trennung von Antimonsulfid benutzt werden. Die Ursache dieser Reaktion liegt darin, dass in den Salzen der arsenigen wie der Arsensäure der Sauerstoff in fast allen Verhältnissen durch Schwefel ersetzt werden kann, ohne dass die Löslichkeits- und Beständigkeitsverhältnisse eine wesentliche Aenderung erfahren.

Arsensäure wird durch Schwefelwasserstoff zunächst nicht gefällt; allmählich beginnt eine Reaktion, indem sich Schwefel abscheidet und Trisulfid gebildet wird. Durch die Gegenwart freier Säuren wird dieser Vorgang beschleunigt, ebenso durch Erwärmen, doch erfolgt er immerhin so langsam, dass es zweckmässiger ist, die Reduction der Arsensäure durch ein wirksameres und bequemer anzuwendendes Mittel zu bewerkstelligen; schweflige Säure ist ganz brauchbar dazu.

Aus salzsauren Lösungen von Arsensäure verflüchtigt sich beim Erhitzen kein Arsen, denn ein Arsenpentachlorid bildet sich nicht in messbarer Menge und die Arsensäure ist für sich nicht flüchtig.





Zwölftes Kapitel.

Die Nichtmetalle.

1. Allgemeines.

MAN kann es als eine charakteristische Eigenschaft der Metalle bezeichnen, dass sie im Stande sind, elementare Kationen zu bilden. Im Gegensatz dazu entstammen die elementaren Anionen ausschliesslich der Gruppe der Nichtmetalle. Wie aber Metalle fähig sind, zusammengesetzte Anionen zu bilden, so kommen auch aus Nichtmetallen zusammengesetzte Kationen vor. Freilich ist deren Zahl eine weit beschränktere; im anorganischen Gebiete haben wir nur das Ammoniak, im organischen dessen Substitutionsprodukte, ferner die der analogen Verbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons sowie die Basen der Schwefelgruppe. Hierzu sind schliesslich noch die vor einigen Jahren von V. Meyer entdeckten Jodoniumbasen zu rechnen.

Die Eintheilung der Anionen macht wegen ihrer zusammengesetzteren Beschaffenheit viel mehr Schwierigkeiten, als die der meist elementaren Kationen; am zweckmässigsten wird man sie nach der Werthigkeit vornehmen, wodurch wenigstens die zu natürlichen Gruppen gehörigen Stoffe nicht getrennt werden, wenn auch einige weniger verwandte zusammen gebracht werden. Demgemäss behandeln wir zunächst die einwerthigen Halogene, deren zusammengesetzte Anionen meist gleichfalls einwerthig sind, ferner die zwei-

schlag wägen, ihn durch Erhitzen in einem Strome des stärkeren Halogens vollständig in die entsprechende Silberverbindung verwandeln und wieder wägen; die Rechnung ist ähnlich, wie im vorigen Falle.

Wie sich die Silberverbindungen verhalten, wenn ein Halogen nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, wurde schon früher auseinandergesetzt.

Von den drei besprochenen Halogenen unterscheidet sich das Fluor in hohem Masse. Es bildet weder mit Silber, noch mit den anderen oben genannten Metallen unlösliche Verbindungen, dagegen bildet es solche mit den Erdalkalimetallen, die ihrerseits mit den Halogenen lösliche bilden. Es zeigt sich hier dasselbe abweichende Verhalten des Elements mit dem niedrigsten Atomgewicht, wie es sich auch beim Lithium und Beryllium bemerklich macht. Der Nachweis des Fluors erfolgt gewöhnlich durch die Bildung des flüchtigen Siliciumtetrafluorids, das sich mit Wasser zu Kieselsäure und Kieselflusssäure zersetzt.

Der Nachweis der freien Halogene ist beim Jod am leichtesten zu führen, indem dieses sich mit Stärkekleister blau färbt. Die Farbe gehört einem leicht dissociirbaren Additionsprodukt bez. einer festen Lösung der beiden Stoffe an; in der Wärme zerfällt es in die beiden Bestandtheile und die Farbe verschwindet; beim Abkühlen kehrt sie wieder, indem die Verbindung sich von neuem bildet. Die Dissociation der Jodstärke ist auch bei gewöhnlicher Temperatur offenbar ziemlich weit vorgeschritten, denn das Jod verhält sich in dieser Verbindung fast wie freies Jod; nur bei einigen langsam verlaufenden Vorgängen kann man an dem verzögernden Einflusse der Stärke erkennen, dass die Concentration des freien Jods durch die Gegenwart der ersteren vermindert worden ist.

Eine andere sehr empfindliche Reaktion des freien Jods ist seine intensiv rothviolette Farbe, wenn es in Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff oder Chloroform

gelöst ist. Da es in diesen sehr viel leichter löslich ist, als in Wasser, so geht es beim Ausschütteln fast vollständig in sie über; das Theilungsverhältniss mit Schwefelkohlenstoff ist 1:410. Umgekehrt sind Jodionen in Wasser ungemein viel löslicher, als in den anderen Lösungsmitteln. Je nachdem man also das Jod in den elementaren oder in den Ionenzustand überführt, tritt es beim Ausschütteln in das eine oder das andere Lösungsmittel über. Man kann hiervon bei der Bestimmung sehr kleiner Jodmengen Gebrauch machen: das Jod wird durch ein passendes Oxydationsmittel in Freiheit gesetzt, in Schwefelkohlenstoff aufgenommen, und kann dann nach dem Abtrennen des letzteren mit Thiosulfat titrirt werden, indem man die violette Schwefelkohlenstofflösung mit allmählich zugesetztem Thiosulfat bis zur Entfärbung schüttelt. Das Oxydationsmittel darf nicht in den Schwefelkohlenstoff übergehen; man benutzt salpetrige Säure dazu. Sehr hübsch lässt sich der Uebergang des Jods aus einem Lösungsmittel in das andere je nach seinem Zustande verfolgen, wenn man zu einer Lösung eines Jodsalzes, der man Schwefelkohlenstoff zugefügt hat, Chlorwasser setzt. Zuerst bildet sich freies Jod, und der Schwefelkohlenstoff färbt sich violett; fährt man aber mit dem Zusatze fort, so entfärbt sich die Lösung wieder, indem das Jod in das Ion der Jodsäure übergeht, das sich im Wasser löst.

Brom bewirkt die Umwandlung des Jods in Jodsäure nicht so scharf, wie Chlor, denn seine Ionisirungstendenz ist erheblich geringer, so dass in der Lösung Jodbromide existiren können, ohne in Bromwasserstoff und Jodsäure, d. h. Brom- und Jodsäureionen neben Wasserstoffionen überzugehen. Deshalb färbt sich, namentlich in concentrirteren Lösungen, der Schwefelkohlenstoff gelbbraun vom aufgelösten Jodbromid, welches sich nicht mit Wasser umsetzt, und erst bei sehr grosser Verdünnung, wo die

Ionisierung entsprechend befördert ist, findet dieselbe Reaktion, wie bei Chlor statt.

Freies Brom kennzeichnet sich durch den Geruch und die gelbrothe Farbe, welche es in seinen Lösungen zeigt. Es ist gleichfalls in Schwefelkohlenstoff und ähnlichen Lösungsmitteln viel leichter löslich, als in Wasser, und kann daher durch Ausschütteln darin concentrirt werden, wodurch seine Erkennung erleichtert wird. Zur quantitativen Bestimmung ersetzt man es immer mittelst Zusatzes eines Jodsalzes durch freies Jod, welches dann mit Thiosulfat titrirt wird; freies Brom darf nicht mit Thiosulfat zusammengebracht werden, weil es dieses nicht in Tetrathionat, sondern in Schwefelsäure, freien Schwefel u. s. w. überführt.

Jod und Brom, in geringerem Masse auch Chlor, sind in den Lösungen ihrer Salze und Wasserstoffsäuren viel leichter löslich, als in reinem Wasser. Dies ist ein Beweis dafür, dass ein Theil des Halogens nicht in seinem gewöhnlichen Zustande in der Lösung vorhanden ist; der Antheil, der über den Löslichkeitsbetrag in reinem Wasser in Lösung gegangen ist, muss in einer anderen Form vorhanden sein. Es hat sich ergeben, dass das freie Halogen sich mit dem gleichnamigen Ion zu einem zusammengesetzten Ion J_3 oder Br_3 verbindet, welches theilweise dissociirt ist. Die Reaktionen der freien Halogene, wie wir sie in wässerigen Lösungen kennen, sind daher wesentlich die Reaktionen dieser Doppelverbindungen, die allerdings sehr leicht freies Halogen abspalten.

Chlor wird im freien Zustande gleichfalls am Geruch erkannt; seine quantitative Bestimmung erfolgt ebenso durch die Messung der äquivalenten Jodmenge, welche es aus Jodkalium verdrängt. Wegen seiner grossen Flüchtigkeit fängt man es häufig in verdünntem Alkali auf, wobei es sich in unterchlorigsaures Salz und Chlorid verwandelt; durch Zusatz von Säuren wird wieder Chlor in gleicher Menge frei. Lässt man die Flüssigkeit einige Zeit stehen,

so verwandelt sich ein Theil des Hypochlorits in Chlorat, welches durch Säuren nur langsam zersetzt wird; in solchen Fällen enthält man leicht zu kleine Resultate.

3. *Cyan und Rhodan.*

Den Halogenen schliessen sich in manchen Reaktionen die beiden zusammengesetzten Ionen Cyan, CN, und Rhodan, CNS, an. Insbesondere bilden beide schwerlösliche Silbersalze von ganz ähnlichem Habitus, wie die Halogene.

Cyan ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher es complexe Ionen bildet, in denen die gewöhnlichen Cyanreaktionen nicht zum Vorschein kommen. So ist im Blutlaugensalz die specifische Giftigkeit, die den sämmtlichen Verbindungen eigen ist, welche Cyanionen enthalten, verschwunden. Bei Gelegenheit der Metalle sind die wichtigsten dieser complexen Ionen erwähnt worden, auch wurde dort ihre sehr verschiedene Beständigkeit erörtert. Die meisten analytischen Reaktionen des Cyans beruhen auf der Bildung solcher Complexe.

Einer der bequemsten und empfindlichsten Nachweise besteht in der Bildung von Ferrocyaneisen oder Berlinerblau. Man versetzt die Flüssigkeit mit einem Gemenge von Ferro- und Ferrisalz, fügt Kali dazu und erwärmt einige Zeit; bei Gegenwart von Cyanionen bildet sich hierbei Blutlaugensalz, und man erhält nach den Ansäuern einen blauen Niederschlag oder bei sehr wenig Cyan nur eine blaugrüne Färbung. Das Erwärmen der alkalischen Lösung muss einige Zeit fortgesetzt werden, denn die Bildung des Blutlaugensalzes ist keine reine Ionenreaktion und braucht deshalb eine messbare Zeit.

Ein anderes Verfahren besteht darin, dass man die Lösung mit überschüssigem gelbem Schwefelammonium eindampft. Das Cyan geht dabei in Rhodan über, welches

man an seiner charakteristischen Reaktion mit Ferrisalzen leicht erkennen kann.

Zur quantitativen Bestimmung fällt man entweder mit Silberlösung und wägt das getrocknete Cyansilber, oder man benutzt die S. 156 beschriebene massanalytische Methode.

Rhodan oder Schwefelcyan ist durch seine intensiv rothbraune Färbung mit Ferrisalzen ausgezeichnet. Die Farbe kommt dem nichtdissociirten Antheil des Salzes zu, und wird daher durch alle Ursachen, welchen diesen vermindern, geschwächt oder verhindert, und umgekehrt. Darum geht die Rothfärbung zurück, wenn man der Flüssigkeit ein Neutralsalz, wie Natriumsulfat, hinzufügt. Denn durch die hinzutretenden Schwefelsäureionen wird ein Theil der Ferriionen in nichtdissociirtes Salz übergeführt, da Ferrisulfat als Salz einer zweibasischen Säure weniger dissociirt ist, als das Rhodanid. Umgekehrt wird die Reaktion beim Ausschütteln mit Aether deutlicher, denn das nichtdissociirte farbige Ferrirhodanid geht in den Aether über, und in der wässerigen Lösung muss sich neues bilden. Bringt man Rhodankalium und ein Ferrisalz in äquivalenten Mengen zusammen, so tritt keineswegs das Maximum der Färbung ein; diese nimmt vielmehr sowohl auf Zusatz des einen wie des anderen noch bedeutend zu, weil durch Vermehrung eines der beiden Ionen das Gleichgewicht im Sinne einer vermehrten Bildung von nichtdissociirtem Ferrisalz verschoben wird. Mit Lösungen von colloidem Eisenoxyd entsteht gar keine rothe Färbung, weil eine solche Lösung keine Ferriionen enthält. Das gleiche gilt für rothes Blutlaugensalz.

Die quantitative Bestimmung des Schwefelcyans erfolgt durch Fällen mit Silbernitrat, oder wenn andere durch Silber fällbare Stoffe zugegen sind, durch Oxydation und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure.

4. Die einbasischen Sauerstoffsäuren.

Die Säuren HNO_3, $HClO_3$, $HClO_4$, $HBrO_3$, HJO_3 sind einander in gleicher Weise ähnlich, wie die Halogenwasserstoffsäuren. Ihr charakteristisches Kennzeichen ist, dass sie fast nur lösliche Salze bilden; die an der Grenze stehende Jodsäure macht eine Ausnahme, indem sie einige sehr schwerlösliche Salze, insbesondere ein derartiges Baryumsalz bildet. Baryumbromat ist schon löslicher, das Chlorat ist am löslichsten.

Die analytischen Reaktionen dieser Anionen beruhen nicht auf eigentlichen Ionenreaktionen, sondern auf der leichten Sauerstoffabgabe, durch welche leicht zu erkennende Produkte entstehen. Die Salze der Ionen ClO, ClO_2, ClO_3, ClO_4, BrO_3, JO_3 verwandeln sich beim Erhitzen in die Salze der Halogene selbst, welche dann in gewöhnlicher Weise erkannt werden können; dabei ist zu bemerken, dass die Sauerstoffverbindungen um so beständiger werden, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Es ist dies das Gegentheil von dem, was man nach den Analogien in anderen Gruppen erwarten möchte.

Der Nachweis der Salpetersäure erfolgt am bequemsten durch Ferrosalze in concentrirter schwefelsaurer Lösung; beim Ueberschichten mit der zu untersuchenden Flüssigkeit bildet sich an der Berührungsstelle eine braunviolett gefärbte Zone. Die Färbung rührt von der Entstehung eines complexen Kations her, welches die Elemente des Stickoxyds neben dem Eisen enthält. Dies geht daraus hervor, dass alle Ferrosalze die Reaktion geben, unabhängig von ihrer Säure. Das complexe Stickoxyd-Eisenion ist nicht sehr beständig, denn es wird schon durch Sieden zerstört. Dies geschieht, indem der kleine vorhandene Antheil Stickoxyd, welcher durch Dissociation abgespalten ist, durch den Wasserdampf fortgeführt wird; es muss deshalb zur Herstellung des Gleichgewichtes immer wieder neues Stickoxyd

abgespalten werden, bis die Verbindung völlig zerstört ist. Der gleiche Vorgang müsste sich mittelst Durchleitens eines indifferenten Gases durch die Lösung bewirken lassen; Versuche darüber sind mir nicht bekannt.

Auf der gleichen Reaktion beruht die quantitative Bestimmung der Salpetersäure, und zwar wird sowohl die Oxydation des Ferrosalzes, wie das entwickelte Stickoxyd der Messung zu Grunde gelegt. Das erstere Verfahren ist bequemer, lässt sich aber nur verwenden, wenn keine oxydirenden oder reducirenden Stoffe zugegen sind; das zweite, von Schlösing ausgebildete, ist verwickelter aber von allgemeinerer Anwendbarkeit.

Die qualitative Unterscheidung der verschiedenen Oxydationsstufen des Chlors beruht auf ihrer verschiedenen Beständigkeit; unterchlorige Säure wird bereits von verdünnter kalter Salzsäure unter Chlorentwickelung angegriffen, Chlorsäure erst beim Erhitzen, Ueberchlorsäure überhaupt nicht[1]. Die quantitative Bestimmung erfolgt durch Messung der Oxydationswirkung, am einfachsten mit Jodwasserstoffsäure, d. h. Jodkalium und Salzsäure. Unterchlorige Säure oxydirt augenblicklich, Chlorsäure braucht dazu eine längere Zeit.

Ueberchlorsäure kann auf diese Weise überhaupt nicht gemessen werden; man kann sie als schwerlösliches Kaliumsalz durch Zusatz von Kaliumacetat und Alkohol fällen. Ein grosser Ueberschuss des ersteren ist hier wegen der verhältnissmässig erheblichen Löslichkeit des Kaliumperchlorats von besonderem Nutzen. Will man dies Verfahren nicht anwenden, so führt man das Perchlorat durch Glühen in Chlorid über.

---

[1] Wegen dieser überaus geringen Oxydationsgeschwindigkeit ist eine Bestimmung der Ueberchlorsäure neben anderen von geringerem Oxydationspotential durch ein zwischenliegendes Oxydationsmittel (vgl. S. 173 das Verfahren bei Jodsäure) nicht ausführbar. Dieser Umstand ist gelegentlich nicht beachtet worden, und hat zu falschen Deutungen der Thatsachen geführt.

Bromsäure zersetzt sich mit Jodwasserstoff nicht sehr schnell; Jodsäure augenblicklich, ebenso Ueberjodsäure. Dabei geht die Bromsäure in Bromwasserstoff über, d. h. das Brom nimmt den Ionenzustand an; die Jod- und die Ueberjodsäure dagegen lassen ihr Jod in den freien Zustand übergehen. Die freiwerdende Jodmenge ist für die Jodsäure die gleiche, wie für die Bromsäure, nämlich 6 Atome Jod.

Sehr bemerkenswerth ist, dass die niederen Sauerstoffsäuren des Chlors und Broms ungemein schwache Säuren sind; der Zutritt des Sauerstoffs zu den sehr starken Wasserstoffsäuren hat also die Dissociationsfähigkeit ganz ausserordentlich herabgedrückt. Ueber die Ursache dieser Erscheinung, die mit der bekannten acidificirenden Wirkung des Sauerstoffs in auffallendem Gegensatze steht, ist nichts bekannt, am ehesten kann man sie in einem Wechsel der Valenz des Halogens suchen; so erhält beispielsweise der negativ wirkende Schwefel der Alkylsulfide durch den Uebergang in den vierwerthigen der Sulfine einen ausgeprägt basischen Charakter. Der Sprung findet in der That nur beim Uebergange der Wasserstoffsäure in die niedrigste Sauerstoffsäure statt; in der Reihe der letzteren nimmt die Stärke in regelrechter Weise mit steigendem Sauerstoffgehalt zu.

5. *Die Säuren des Schwefels.*

Schwefel bildet eine grosse Zahl verschiedener Anionen mit Sauerstoff, die sämmtlich zweiwerthig sind. Dazu kommt das Schwefelion selbst, das gleichfalls zweiwerthig ist; in wässerigen Lösungen geht es aber meist durch den Einfluss des Wassers in das einwerthige Ion SH' über, obwohl allerdings auch in wässerigen Lösungen namentlich bei grösserer Concentration eine gewisse Zahl von zweiwerthigen Ionen S'' angenommen werden muss.

Die Lösungen des Schwefelwasserstoffs sind sehr wenig

dissociirt, und zwar so gut wie ausschliesslich in $H^{\cdot}$ und SH'. Durch die Anwesenheit anderer stärkerer Säuren wird diese Dissociation entsprechend der Concentration der Wasserstoffionen weiter herabgedrückt. Hierauf beruht, wie schon früher (S. 47) dargelegt wurde, die lösende Wirkung der Säuren auf gewisse Schwefelmetalle, die um so beträchtlicher ist, je grösser die Concentration der Wasserstoffionen ist. Im übrigen kommt noch, wie gleichfalls schon dargelegt wurde, die Löslichkeit des Schwefelmetalls in Wasser in Frage.

Die Erkennung des Schwefelwasserstoffs ist durch den unverkennbaren Geruch sehr leicht gemacht. Objektiv kann man den Stoff nachweisen, indem man das zu prüfende Gas mit Bleipapier (Filtrirpapier mit Bleiacetat getränkt) in Berührung bringt; eine Schwarzfärbung deutet auf Schwefelwasserstoff. Zur quantitativen Bestimmung benutzt man entweder die Fällung als Metallsulfid, oder die reducirenden Wirkungen, insbesondere die auf freies Jod, welches in Jodwasserstoff übergeführt wird. Da die massanalytische Messung durch Jodlösung ungemein leicht und scharf auszuführen ist, so ist das letztere Verfahren vorzuziehen, nur muss man stark verdünnen und sich gegen Verluste durch Abdunstung des Gases schützen.

Die Schwefelionen, wie sie in den Lösungen von Alkalisulfiden existiren, geben auf Zusatz von Nitroprussiden eine schön violette Farbe zu erkennen, die wahrscheinlich von der Bildung eines neuen Anions bedingt ist. Dieses ist schon in der alkalischen Flüssigkeit nur wenig beständig; in saurer zerfällt es augenblicklich. Ferner erzeugen alkalische Sulfide auf metallischem Silber einen braunen Fleck von Schwefelsilber, der charakteristisch ist; da alle Sauerstoffsalze des Schwefels beim Erhitzen mit Kohle in Sulfide übergehen, so kann man sich dieser Reaktion zur Erkennung der Schwefelverbindungen bedienen.

Von den sauerstoffhaltigen Ionen des Schwefels ist

das der Schwefelsäure am wichtigsten. Seine Erkennung und Bestimmung erfolgt durch das sehr schwerlösliche Baryumsalz. Infolge seiner sehr geringen Löslichkeit hat dieses grosse Neigung, sehr feinpulverig auszufallen und es übt dann eine Adsorptionswirkung aus, die bei quantitativen Bestimmungen merkliche Fehler verursachen kann. Das Mittel, solche Fehler zu vermeiden, besteht darin, dass man auf die Bildung eines möglichst grobkörnigen Niederschlages hinarbeitet, d. h. heiss und aus einigermassen saurer Lösung fällt. Die lösende Wirkung der freien Säure kann durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels compensirt werden. Am auffälligsten ist das Mitreissen gelöster Stoffe, wenn Ferrisalze zugegen sind; in diesem Falle ist die Bildung einer „festen Lösung“ angenommen worden. Man thut in einem solchen Falle gut, das Ferrisalz zu Ferrosalz zu reduciren, welches letztere dem Mitgerissenwerden weniger ausgesetzt ist. Auch kann man das eisenhaltige Baryumsulfat mit Alkalicarbonat schmelzen, wodurch es in Baryumcarbonat und Alkalisulfat übergeht, und die wässerige Lösung der Schmelze von neuem mit Baryumsalz fällen. Das Eisen bleibt dann im unlöslichen Rückstande.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure ist zuweilen darauf Rücksicht zu nehmen, dass sie in complexen Verbindungen vorhanden sein kann; insbesondere Chromverbindungen (S. 141) neigen dazu. Schmelzen mit überschüssigem Alkalicarbonat zerstört die complexen Säuren und führt sie in Sulfate über.

Schweflige Säure ist eine viel schwächere Säure, als Schwefelsäure; daher sind die schwerlöslichen Salze, die sie mit Baryum, Blei u. s. w. bildet, in Säuren löslich. Ihre Kennzeichen beruhen einerseits auf den reducirenden Wirkungen, die sie zeigt, andrerseits auf dem Nachweis der bei ihrer Oxydation entstehenden Schwefelsäure. Ein drittes Mittel ist die Reduction der schwefligen Säure durch nascirenden Wasserstoff, wobei Schwefelwasserstoff

entsteht. Die letztgenannte Eigenthümlichkeit theilt die schweflige Säure mit den anderen Sauerstoffsäuren des Schwefels mit Ausnahme der Schwefelsäure; die leichte Bildung des Schwefelwasserstoffs scheint eine Eigenschaft solcher Verbindungen des Schwefels zu sein, welche ein Wasserstoffatom an Schwefel gebunden enthalten.

Die reducirende Wirkung der schwefligen Säure kann durch Anwendung von Jodsäure besonders auffällig gemacht werden, indem sich dann freies Jod ausscheidet. Es entsteht zuerst Jodwasserstoff, und dieser wirkt sofort auf weitere Jodsäure und bildet Jod und Wasser. Im Sinne der Dissociationstheorie muss man sagen, dass Jodionen neben denen der Jodsäure nicht bei Gegenwart von Wasserstoffionen bestehen können; sie gehen alsbald in die nicht dissociirten Verbindungen Jod und Wasser über.

Von den folgenden Sauerstoffsäuren des Schwefels unterscheidet sich die schweflige Säure dadurch, dass sie auf Zusatz von Salzsäure und Erwärmen keinen Schwefel abscheidet, was die anderen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd thun. Ausgenommen hiervon ist die Dithion- oder Unterschwefelsäure, welche unter diesen Umständen in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd zerfällt.

Unterschweflige oder richtiger Thioschwefelsäure ist nur in ihren Salzen bekannt. Man kann fragen, warum das Ion S_2O_3'' in saurer Lösung nicht ebenso beständig ist, wie in neutraler oder alkalischer, da es sich doch immer um dasselbe freie Ion handelt. Die Antwort hat dahin zu lauten, dass das fragliche Ion neben Wasserstoffionen nicht bestehen kann, da es mit diesen zu den weniger, resp. garnicht dissociirten Stoffen, Schwefel und schweflige Säure zusammentreten kann. Der Vorgang ist keine Ionenreaktion und erfolgt deshalb nicht augenblicklich; die erforderliche Zeit steht mit der Concentration der Wasserstoffionen in Beziehung.

Eine wichtige Anwendung erfahren die Thiosulfate in

der Jodometrie. Hierbei gehen zwei Atome Jod in zwei negative Jodionen über; die erforderlichen zwei Ionenladungen werden zwei Ionen S_2O_3'' entnommen, die unter Verlust der beiden Valenzen zu dem Ion S_4O_6'' zusammentreten.

Die anderen Halogene wirken nicht in diesem Sinne auf Thiosulfate ein, sondern sie bilden Schwefelsäure neben freiem Schwefel. Diese Verschiedenheit ist darauf zurückzuführen, dass auch die Tetrathionate durch Chlor oder Brom oxydirt werden, und zwar bilden sie gleichfalls Schwefelsäure und Schwefel. Eine Oxydation des letzteren scheint nicht stattzufinden, so lange überschüssiges Thiosulfat zugegen ist; man kann deshalb aus der gebildeten Schwefelsäuremenge die Menge des Halogens berechnen. Doch ist es viel einfacher, das Halogen auf Jodkalium einwirken zu lassen, und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat zu titriren.

Von den beiden Wasserstoffatomen der Thioschwefelsäure ist eines unmittelbar an Schwefel gebunden. Dieses wird deshalb besonders leicht durch Schwermetalle, die eine grosse Verwandtschaft zum Schwefel haben, ersetzt, und die entstehenden Verbindungen sind an dieser Stelle sehr wenig dissociirt. Daher lösen sich viele schwerlösliche Metallsalze in überschüssigem Thiosulfat auf, indem sie in complexe Anionen übergehen, welche das Metall am Schwefel enthalten und in deren Lösungen nur äusserst wenig freie Metallionen vorhanden sind. Aus löslichen Metallsalzen fällen Thiosulfate meist zuerst schwerlösliches Thiosulfat des betreffenden Metalls, und dieses löst sich in überschüssigem Thiosulfat zu dem Salz der Metall-Thiosulfonsäure auf. Beispiele sind die Verbindungen des Kupfers, Bleis, Silbers, Quecksilbers u. s. w. Diese Metallthiosulfonate sind wenig beständig; sie zersetzen sich meist schon in neutraler, alle in saurer Lösung in Metallsulfide, Schwefelsäure, Schwefel, u. s. w. Die letztere Reaktion hat auch analytische Verwerthung gefunden, um die Abscheidung von Sulfiden der

Kupfergruppe ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff zu bewerkstelligen.

Die letzterwähnten auf dem Vorhandensein der Atomgruppe SH beruhenden Erscheinungen treten auch bei der schwefligen Säure auf, die gleichfalls ein Wasserstoffatom an Schwefel gebunden enthält, doch sind sie dort etwas weniger ausgeprägt und die Umwandlung in Schwefelmetall fehlt ganz, weil die Säure nur ein Atom Schwefel enthält. Doch ist beispielsweise Chlorsilber in Natriumsulfit fast ebenso löslich, wie in Natriumthiosulfat. Die Bildung solcher Complexe, in denen die Metallionen zum grossen Theile in nichtdissociirtem Zustande enthalten sind lässt sich ausser durch die Löslichkeit schwerlöslicher Salze auch noch durch die Messung der elektromotorischen Kraft der fraglichen Metalle in solchen Lösungen nachweisen, da unter diesen Umständen die elektrische Stellung der Metalle mehr oder weniger nach der Seite des Zinks verschoben erscheint.

6. *Kohlensäure.*

Zu den schwächsten Säuren, die noch den Charakter einer wirklichen Säure besitzen, gehört die Kohlensäure. Ihre wässerige Lösung reagirt allerdings sauer, doch wird Lakmustinktur nur weinroth, nicht zwiebelroth wie durch stärkere Säuren gefärbt. Es ist dies zum Theil eine Folge der ziemlich geringen Concentration, welche die Kohlensäure infolge ihrer geringen Löslichkeit unter Atmosphärendruck nur erreichen kann; vermehrt man sie durch Anwendung stärkeren Druckes, so tritt auch die zwiebelrothe Farbe ein.

Von den Salzen der Kohlensäure sind nur die der Alkalimetalle in Wasser löslich; die Erdkalimetalle bilden lösliche Bicarbonate, die indessen nur wenig beständig sind und schon durch Kochen zerfallen. Die Ursache davon ist, dass das eine Zersetzungsprodukt, die Kohlensäure, durch die Dämpfe des siedenden Wassers unausgesetzt fort-

geführt wird, so dass die Zersetzung immer weiter gehen muss und schliesslich vollständig wird. Die Lösungen der Alkalisalze reagiren alkalisch; das Streben der Kohlensäure, in einen weniger dissociirten Zustand überzugehen, bewirkt eine Bildung von saurem Carbonat, d. h. von Ionen HCO_3, für die der erforderliche Wasserstoff dem Wasser entzogen wird. Das übrigbleibende Hydroxylion bewirkt dann die alkalische Reaktion.

Mit der grossen Schwäche der Kohlensäure hängt ihre Eigenschaft, mit schwachen Basen keine normalen Salze zu bilden, gleichfalls zusammen. Es findet Hydrolyse statt, und der Niederschlag enthält ein Gemenge von Carbonat und Hydroxyd, dessen Mengenverhältniss mit steigender Wassermenge zu Gunsten des Hydroxyds sich ändert. Ueber diesen Gegenstand sind schon vor langer Zeit von H. Rose ausgedehnte Untersuchungen angestellt worden, die alle in dem angegebenen Sinne ausgefallen sind.

Zur Erkennung der Kohlensäure dient ihr leichter Uebergang in das gasförmige Kohlendioxyd, welches sich auf Zusatz fast jeder Säure zu einem löslichen oder auch unlöslichen Carbonat entwickelt. Bei der sehr geringen Stärke der Kohlensäure macht sich der Einfluss der Schwerlöslichkeit so gut wie garnicht geltend; die Zersetzung des Bleiacetats durch Kohlensäure ist fast der einzige einigermassen untersuchte derartige Fall. Der Nachweis des Kohlendioxyd geschieht durch Kalkwasser, das weiss gefällt wird. Zur quantitativen Bestimmung wird das Dioxyd entweder durch Natronkalk absorbirt, oder, wenn nur geringe Mengen zu bestimmen sind, so legt man eine gemessene Menge titrirten Barytwassers vor, und bestimmt nach erfolgter Absorption und Fällung den Gehalt der abgeklärten Flüssigkeit an Baryt alkalimetrisch.

Kohlensäure ist ein nie fehlender Bestandtheil des gewöhnlichen destillirten Wassers, in welches es aus dem Rohmaterial, dem Gebrauchswasser, gelangt. Beim Stehen

an der Luft geht ein Theil davon heraus; ein anderer Theil bleibt dagegen hartnäckig zurück. Man kann ihn ziemlich vollständig dadurch entfernen, dass man längere Zeit einen kohlensäurefreien Luftstrom durch das Wasser leitet. Man erhält dadurch jedenfalls ein reineres Wasser, als durch das übliche Auskochen, wobei meist ganz erhebliche Mengen Glassubstanz aufgelöst werden. Soll das Wasser gleichzeitig sauerstofffrei werden, so benutzt man zum Durchleiten Wasserstoff.

7. *Phosphorsäure.*

Bei der Orthophosphorsäure H_3PO_4 machen sich die früher (S. 57) erörterten Einflüsse der stufenweisen Dissociation der Wasserstoffatome mehrbasischer Säuren besonders deutlich geltend. Während die Dissociation des ersten Wasserstoffions der einer mittelstarken Säure entspricht, verhält sich das zweite wie das einer sehr schwachen Säure, und das dritte ist in wässeriger Lösung überhaupt kaum mehr vertretbar, da die einzigen löslichen Triphosphate, die der Alkalimetalle und des Ammoniaks, hydrolytisch nahezu vollständig in die Biphosphate, bez. deren Ionen, und in freies Alkali gespalten sind. Es existirt mit anderen Worten von dem Salze Na_3PO_4 in wässeriger Lösung ausser den Natriumionen nicht das dreiwerthige Ion PO_4''', sondern an seiner Stelle das zweiwerthige Ion HPO_4'' und Hydroxyl OH'. Die Ursache ist, dass die Dissociationstendenz des dritten Wasserstoffatoms viel geringer ist, als die des Wassers; löst man daher das feste Salz Na_3PO_4 in Wasser auf, so wirkt das Ion PO_4''' alsbald auf dieses ein und bildet nach der Gleichung $PO_4''' + \underbrace{H^{\cdot} + OH'} = PO_4H'' + OH'$ Hydroxyl und das zweiwerthige Phosphation.

Bei festen und demgemäss bei schwerlöslichen Salzen macht sich diese Schwierigkeit des Ersatzes nicht geltend. Die hypothetische Erklärung der Erscheinung liegt darin, dass die Ausbildung einer negativen Ionenladung an einem

neutralen Atomcomplex viel leichter erfolgen muss, als an einem, der bereits eine negative Ladung besitzt, da im letzteren Falle die erforderliche Arbeit caet. par. viel grösser sein muss. In erhöhtem Masse gilt dies für die Ausbildung der dritten Ionenladung. Bei festen, nicht dissociirten Salzen fällt dieser Umstand fort, und deshalb sind die normalen Triphosphate im festen Zustande ganz beständige Salze, wie sie denn die einzigen sind, die sich in der Natur vorfinden.

Sehr deutlich treten diese Verhältnisse beim Fällen des gewöhnlichen Dinatriumphosphats, HNa_2PO_4, mit Silberlösung in der Erscheinung, wobei, wie bekannt, das schwach alkalisch reagirende Phosphat mit dem neutralen Silbersalz unter Bildung eines gelben Niederschlages von Trisilberphosphat eine starksauer reagirende Flüssigkeit giebt. Das gewöhnliche Schema $3\,AgNO_3 + Na_2HPO_4 = Ag_3PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$ stellt den wirklichen Vorgang nur unvollkommen dar, denn die Reaktion ist keineswegs vollständig und Salpetersäure löst umgekehrt Silberphosphat auf. Richtiger, wenn auch wohl noch nicht die Gesammtheit der Vorgänge ausdrückend, ist wahrscheinlich die Formelgleichung $3\,AgNO_3 + 2\,Na_2HPO_4 = Ag_3PO_4 + 3\,NaNO_3 + H_2NaPO_4$, nach welcher nicht freie Salpetersäure, sondern sauer reagirendes Mononatriumphosphat (oder vielmehr dessen Ionen) entsteht. Dass das Mononatriumphosphat sauer reagirt, ist ein Zeichen dafür, dass seine Lösung Wasserstoffionen enthält; diese rühren von der Dissociation des einwerthigen Anions H_2PO_4' in Wasserstoff und das zweiwerthige Anion HPO_4'' her: $H_2PO_4' = HPO_4'' + H^{\cdot}$.

Bemerkenswerth ist, dass die Salze der Orthophosphorsäure mit dreiwerthigen Kationen, wie Aluminium, Eisen und Chrom ganz besonders schwerlöslich sind. Es scheint dieser Erscheinung ein allgemeines Gesetz zu Grunde zu liegen, wonach die Verbindungen aus Ionen von gleicher Valenz besonders gern schwerlösliche Salze bilden. Die

typischen Fällungsmittel der ausgeprägt einwerthigen Halogene sind die einwerthigen Kationen des Silbers, Quecksilbers und Kupfers; für die zweiwerthigen Erdkalimetalle dienen als Fällungsmittel die zweiwerthigen Ionen der Schwefel-, Oxal- und Kohlensäure, und bei den dreiwerthigen Ionen des Eisens, Chroms und Aluminiums sind die Phosphate nicht in Essigsäure löslich, während die anderen schwerlöslichen Salze dieser Metalle es sind. Doch lässt sich der Satz nicht umkehren; wenn auch die schwerlöslichsten Verbindungen überall aus gleichwerthigen Ionen gebildet sind, so giebt es doch dagegen zahlreiche Salze gleichwerthiger Ionen, welche sich leicht in Wasser lösen. Es übt also offenbar noch ein anderer Umstand einen Einfluss auf die Löslichkeit aus, welcher die eben erwähnte Regelmässigkeit in vielen Fällen verdeckt. Welches dieser Umstand ist, weiss ich nicht anzugeben.

Die Phosphorsäure vermag mit einigen Metallsäuren, insbesondere mit Wolfram- und Molybdänsäure complexe Verbindungen zu bilden, in denen die Basicität der Phosphorsäure erhalten bleibt, während die betreffenden Trioxyde sich in mehrfacher Atomzahl anlagern. Die *Molybdänphosphorsäure*, welche das analytisch wichtigste Beispiel dieses Typus ist, bildet mit den Alkalimetallen und mit Ammoniak sehr schwerlösliche Salze von gelber Farbe, die auch in freien Säuren sich nur sehr wenig lösen, namentlich beim Ueberschuss eines ihrer Ionen. Man bedient sich dieser Verbindung hauptsächlich zur Erkennung und Abscheidung der Phosphorsäure aus sauren Lösungen, indem man die zu prüfende Flüssigkeit mit einer salpetersauren Lösung von Molybdänsäure und Ammoniumnitrat versetzt. Man muss einige Zeit unter gelindem Erwärmen stehen lassen, damit die Reaktion vollständig wird. Wir haben hier wieder den Fall, dass keine reine Ionenreaktion vorliegt, und daher die Vorgänge nicht wie bei solchen augenblicklich verlaufen, sondern eine messbare Zeit be-

anspruchen. Durch die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit, des specifischen Volums, der Farbe oder sonst einer geeigneten Eigenschaft der Lösung würde sich der Vorgang quantitativ verfolgen lassen.

Die complexen Ionen der Phosphormolybdänsäure sind nur in saurer Lösung beständig; durch überschüssiges Alkali oder Ammoniak werden sie in Salze der Phosphorsäure und Molybdänsäure gespalten. Daher löst sich der gelbe Niederschlag leicht in Ammoniak auf, und aus der farblosen Lösung kann man die Phosphorsäure als Ammonium-Magnesiumphosphat vollständig fällen. Man benutzt dies Verhalten sowohl in der Analyse, wie auch dazu, phosphorsäurehaltige Molybdänrückstände von der Phosphorsäure zu befreien und wieder zu Gute zu machen.

Indem die Phosphorsäure die Elemente des Wassers verliert, geht sie in zwei andere Säuren über, die Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ und die Metaphosphorsäure HPO_3. Die letztere ist kein eigentliches Analogon der Salpetersäure, wie man nach der Beziehung zwischen Stickstoff und Phosphor erwarten könnte, sondern ist gleichfalls, wie die Pyrophosphorsäure, eine condensirte Säure von bedeutend höherem Molekulargewicht, als durch die Formel HPO_3 angegeben wird. Auch giebt es eine Anzahl verschiedener Metaphosphorsäuren von verschiedener Molekulargrösse und verschiedenen Eigenschaften. Die in der geschmolzenen oder glasigen Phosphorsäure enthaltene Metaphosphorsäure hat die Eigenschaft, Eiweiss zu fällen; auch giebt sie ein weisses Silbersalz. Pyrophosphorsäure fällt Eiweiss nicht, giebt aber mit Chlorbaryum einen Niederschlag, was die Orthophosphorsäure nicht thut. Beide zeigen nicht die Reaktion der letzteren mit Magnesiamixtur und mit molybdänsaurem Ammon.

Analytisch wichtig ist bei diesen Abkömmlingen der Phosphorsäure, dass sie sowohl beim Schmelzen mit überschüssigem Alkalicarbonat, wie auch durch längeres Er-

wärmen in stark angesäuerter Lösung in Orthophosphat, resp. Orthophosphorsäure übergehen. Die Umwandlung erfolgt auch beim Stehen der wässerigen Lösungen der Säuren allein; die festen Salze lassen sich dagegen ohne Veränderung aufbewahren. Zur quantitativen Bestimmung führt man die anderen Phosphorsäuren stets in die Orthoverbindung über, die dann als Magnesium-Ammoniumphosphat abgeschieden wird.

8. *Phosphorige und unterphosphorige Säure.*

Wiewohl die genannten Säuren zwei-, bez. einbasisch sind, so mögen sie doch hier im Zusammenhange mit der Phosphorsäure abgehandelt werden, da man sie zu Zwecken der quantitativen Bestimmung stets in diese überführen wird.

Das einfachste analytische Kennzeichen der niederen Säuren des Phosphors ist die Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, welche sie und ihre Salze beim Erhitzen zeigen. Gleichzeitig pflegt sich rother Phosphor abzuscheiden. Ferner wirken sie reducirend, und fällen beispielweise aus einer angesäuerten Lösung von Quecksilberchlorid Calomel aus. Im übrigen bilden sie meist lösliche Salze (das Baryumsalz der phosphorigen Säure ist in Wasser schwer, in Säuren leicht löslich), die wenig charakteristisches haben.

Bringt man diese Säuren mit nascirendem Wasserstoff zusammen, so werden sie zu Phosphorwasserstoff reducirt, was mit der Phosphorsäure nicht eintritt. Es ist ganz das gleiche Verhalten, welches bei der Schwefelsäure und den niederen Säuren des Schwefels erwähnt worden ist, und steht vermutlich mit der entsprechenden Thatsache bezüglich der Bindung des Wasserstoffs im Zusammenhange. Denn die Constitution der Phosphorsäure wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch $OP\begin{matrix} \diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH \end{matrix}$ dargestellt, während den beiden anderen

Säuren die Formeln $\mathrm{OP}\begin{matrix}\diagup \mathrm{OH}\\ -\mathrm{OH}\\ \diagdown \mathrm{H}\end{matrix}$ und $\mathrm{OP}\begin{matrix}\diagup \mathrm{OH}\\ -\mathrm{H}\\ \diagdown \mathrm{H}\end{matrix}$ zukommen; in ersterer ist somit kein Wasserstoffatom direkt an Phosphor gebunden, in den anderen ist dies dagegen der Fall.

Liegen die Säuren in reinem Zustande vor, so kann man sie dadurch unterscheiden, dass die unterphosphorige Säure bei allmähligem Zusatz von Alkali einen scharfen Neutralisationspunkt mittelst eines zugesetzten Indikators erkennen lässt, wie das einer mässig starken einbasischen Säure zukommt. Die zweibasische phosphorige Säure zeigt dagegen dieselbe Eigenthümlichkeit, wie die dreibasische Phosphorsäure, dass das zweite Wasserstoffatom in wässeriger Lösung viel schwerer ersetzt wird, als das erste, so dass ihre Neutralsalze zum Theil hydrolytisch gespalten sind und alkalisch reagiren. Zeigt daher eine saure Flüssigkeit, welche die niederen Säuren des Phosphors enthält; einen scharfen Neutralisationspunkt, so enthält sie nur unterphosphorige Säure; ist der Farbübergang unscharf, so enthält sie jedenfalls phosphorige Säure (wenn andere Säuren mit unscharfem Neutralisationspunkt, insbesondere auch Phosphorsäure ausgeschlossen sind), kann daneben aber auch unterphosphorige Säure enthalten.

Alle Reductionswirkungen durch die niedrigeren Säuren des Phosphors erfolgen auffallend langsam.

9. Borsäure.

Salze der normalen Borsäure BO_3H_3 sind kaum bekannt, denn die Borsäure theilt mit anderen schwachen Säuren die Neigung, condensirte Säuren zu bilden, indem die Elemente des Wassers aus mehreren Molekeln der Säure austreten; wobei der Rest zu einem zusammengesetzteren Complex zusammentritt. Die bekannteste dieser Polyborsäuren ist die Tetraborsäure $H_2B_4O_7$, die Säure des gewöhnlichen Borax. Unterschiede zwischen den verschiedenen

Boraten sind in wässeriger Lösung nicht bekannt, was die Reaktionen der Borsäure anlangt; freilich fehlt es hier auch an scharfen und charakteristischen Reaktionen.

Man erkennt die Borsäure leicht an der grünen Farbe, die sie der Flamme des brennenden Alkohols verleiht. Hierbei macht sich der wesentliche Unterschied gegen die farbigen Flammen z. B. der Alkalimetalle geltend, dass zur Flammenfärbung nicht Glühhitze des färbenden festen Stoffes erforderlich ist. Vielmehr verflüchtigt sich die Borsäure bereits mit den Dämpfen des siedenden Alkohols, indem sich ein leichtflüchtiger Borsäureester bildet. Man führt die Probe am besten so aus, dass man die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst, Alkohol zusetzt, bis zum Sieden erwärmt, und dann die Dämpfe entzündet: eine grüne Farbe der Flamme kann dann nur von Borsäure herrühren.

Ein zweites Mittel zur Erkennung der Borsäure ist Curcumapapier, welches durch saure Lösungen derselben nach dem Eintrocknen rothbraun gefärbt wird. Ueber die Ursache dieser eigenthümlichen Reaktion ist nichts bekannt, möglicher Weise beruht sie auf der gleich zu erwähnenden Eigenschaft.

Die Borsäure besitzt die besondere Eigenthümlichkeit, dass sie mit mehrfach hydroxylirten organischen Verbindungen complexe Säuren bildet, die eine sehr viel saurere Reaktion zeigen, als die Borsäure selbst, oder die fragliche organische Verbindung. Es tritt hierbei wahrscheinlich das einwerthige Radical Boryl, BO, an die Stelle des Hydroxylwasserstoffs, ähnlich wie bei den entsprechenden Antimonverbindungen.

10. *Kieselsäure.*

Die Kieselsäure ist eine ausserordentliche schwache Säure. Die einzigen löslichen Salze, die sie bildet, sind die mit den Alkalimetallen; die wässerigen Lösungen

dieser sind in sehr hohem Masse hydrolytisch gespalten, so dass sie stark alkalisch reagiren; die in solchen Lösungen enthaltene freie Kieselsäure ist nicht in gewöhnlicher Gestalt, sondern im colloiden Zustande gelöst, und ist, diesem Zustande entsprechend, sehr wenig reaktionsfähig. Die Aenderungen des Gleichgewichts, welche mit einer Verdünnung oder Concentrirung dieser Lösung verknüpft sind, erfolgen daher nicht augenblicklich, sondern brauchen eine mehr oder weniger beträchtliche Zeit, und man kann bei ihnen die Erscheinung der *chemischen Nachwirkung* in sehr ausgeprägter Weise beobachten, indem gleich zusammengesetzte Lösungen bei gleicher Temperatur keineswegs gleiche Eigenschaften haben, sondern je nach dem, was vorher mit der Lösung vorgegangen war, verschiedene. Am leichtesten lassen sich diese Verschiedenheiten mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit beobachten.

Die in Wasser nicht löslichen Silicate der übrigen Metalle sind zum Theil durch Säuren zersetzbar, zum Theil nicht. Im allgemeinen ist ein Silicat um so zersetzbarer, je basischer es ist; daher ist es ein allgemeines Mittel, die Silicate für die Analyse *aufzuschliessen*, d. h. sie durch Säuren zersetzbar zu machen, dass man sie mit einem Gemenge von Kalium- und Natriumcarbonat zusammenschmilzt. Man kann auf diese Weise natürlich nur die Bestandtheile ausser den Alkalimetallen bestimmen; um letztere zu ermitteln, schliesst man die Silicate mit Flusssäure auf. Man übergiesst das fein gepulverte Mineral mit wässeriger Flusssäure im Ueberschuss, und dampft unter Zusatz von Schwefelsäure ein. Das Silicium geht in Gestalt von Fluorsilicium fort, während die Metalle als Sulfate zurückbleiben. Der Zusatz von Schwefelsäure ist wesentlich, denn da das Fluorsilicium durch Wasser zersetzt wird, so muss zur Vollendung der Verflüchtigung ein wasserbindender Stoff zugegen sein.

Bei der Zersetzung der Silicate mit Säuren wird die

Kieselsäure im colloiden Zustande abgeschieden. Je nach den Concentrationsverhältnissen bleibt sie daher scheinbar gelöst, wenn die Lösungen sehr verdünnt sind oder sie scheidet sich in Gallert- oder Pulverform aus. Unter allen Umständen ist sie alsdann wenigstens theilweise löslich; um sie vollständig unlöslich zu machen, muss man sie zur Trockne bringen, und einige Zeit auf einer Temperatur etwas oberhalb 100° erhalten. Man thut wohl, nach dem Erhitzen die Masse mit verdünnter Salzsäure, statt mit Wasser allein auszuziehen, da unter diesen Umständen die Chloride des Magnesiums und Aluminiums basisch und in Wasser nicht vollkommen löslich werden.

Der qualitative Nachweis der Kieselsäure beruht auf ihrer Unlöslichkeit in schmelzendem Natriummetaphosphat, der „Phosphorsalzperle.“ Die mit der Kieselsäure zu Silicaten verbundenen Metalle lösen sich darin auf, und es hinterbleibt bei Gegenwart von Kieselsäure ein „Kieselskelett“, d. h. die ungelöste Kieselsäure schwimmt in Gestalt der Probe in der schmelzenden Masse.

Eigentliche Ionenreaktionen sind bei der Kieselsäure kaum vorhanden und jedenfalls wird keine zu analytischen Zwecken benutzt.





Dreizehntes Kapitel.

Die Berechnung der Analysen.

DA im allgemeinen die analytisch abgeschiedenen, oder sonst quantitativ bestimmten Stoffe nicht mit denen identisch sind, nach denen bei der Analyse gefragt wird so ist jedes unmittelbar erhaltene Ergebniss zunächst auf letztere umzurechnen. Nach dem stöchiometrischen Grundgesetze sind die Mengen der Stoffe, die durch chemische Umwandlung in einander übergehen, unter einander proportional, und die fragliche Rechnung besteht daher einfach in der Multiplication mit einem bestimmten Factor, der das Verhältniss der Verbindungsgewichte des verlangten und des gefundenen Stoffes darstellt. Man erhält auf diese Weise die Menge des in der zur Analyse genommenen Substanz enthaltenen Stoffes. Gewöhnlich rechnet man dies Ergebniss noch auf 100 Theile ursprünglicher Substanz um, so dass die schliesslichen Zahlen Procente der enthaltenen Stoffe darstellen.

In Bezug auf die Angabe der letzten Bestandtheile herrscht in den verschiedenen Gebieten der Chemie keine Uebereinstimmung. Am rationellsten pflegt man in der organischen Chemie zu verfahren, denn da ist es ausschliesslich üblich, die Rechnung auf die Elemente selbst zu führen, und alle Ansichten über die Constitution der analysirten

Verbindung aus der Angabe der Ergebnisse der Zerlegung fern zu halten. In der anorganischen Chemie herrscht hingegen in dieser Beziehung die grösste Mannigfaltigkeit. Während bei Verbindungen von ganz unbekannter Constitution und bei Gemischen häufig die Analyse auf die Procentgehalte an den verschiedenen Elementen berechnet wird, pflegt man bei Verbindungen, deren Constitution man kennt, oder zu kennen glaubt, die Elemente zu „näheren Bestandtheilen" in der Verbindung zusammenzufassen. Hierbei machen sich Anschauungen und praktische Rücksichten der verschiedensten Art geltend, und es sind hier zum Theil noch Formen im Gebrauch, die in den übrigen Gebieten der Wissenschaft längst verlassen sind.

Ein auffälliges Beispiel dazu bietet das Gebiet der Mineralanalyse. Bei der Angabe der Zusammensetzung eines complicirten Silicats ist es noch immer üblich, die Formeln des Berzeliusschen Dualismus zu benutzen und die Metalle als Oxyde, die Säuren als Anhydride anzuführen. Die Ursache dieses ultraconservativen Verfahrens liegt offenbar darin, dass man auf diese Weise die rechnerische Controle der Ergebnisse auf die leichteste Weise erzielt, da die Summe der so berechneten Bestandtheile gleich der ursprünglichen Substanzmenge, oder bei procentischer Berechnung gleich 100 sein muss. Indessen verschwindet dieser Vortheil alsbald, so wie Halogene in der Verbindung vorkommen, da man deren Säuren, die keinen Sauerstoff enthalten, nicht als Anhydride formuliren kann. Man hilft sich dann oft, indem man das vorhandene Halogen an eines der vorhandenen Metalle gebunden denkt und berechnet, doch ist ein solches Verfahren nothwendig willkürlich.

Noch willkürlicher wird die Rechnung bei der Analyse von gelösten Salzgemischen, wie sie in den natürlichen Gewässern vorliegen. Hier hat die Wissenschaft lange vergeblich nach Anhaltspunkten dafür gesucht, wie die ver-

schiedenen Säuren und Basen „an einander gebunden" seien; die schliessliche Antwort, zu der die Dissociationstheorie der Elektrolyte geführt hat, lautet dahin, dass sie überhaupt nicht an einander gebunden sind, sondern dass sie, oder vielmehr die Ionen der Salze eine gesonderte Existenz führen, die nur durch das eine Gesetz beschränkt ist, dass die Gesammtmengen der positiven Ionen der der negativen äquivalent sein muss.

Hieraus ergiebt sich, dass die einfachste und beste Art, die Ergebnisse der Analyse darzustellen, die Aufführung der einzelnen Elemente mit den Mengen, in denen sie vorhanden sind, sein würde, und ich stehe nicht an, ein solches Verfahren als das principiell richtigste zu empfehlen. Allerdings kann man dann nicht in der Darstellung der analytischen Ergebnisse zum Ausdruck bringen, in welcher Form die verschiedenen Elemente in der Verbindung enthalten sind, doch scheint es mir zweckmässiger, die hierauf bezüglichen Angaben besonders zu geben, um den analytischen Ergebnissen ihren hypothesenfreien Charakter zu wahren. In manchen Fällen lässt sich allerdings über diese „Form" noch eine rein experimentelle Angabe beibringen, z. B. wenn in einer Verbindung Eisen sowohl als Ferro- wie als Ferrisalz vorhanden ist; doch ist es in solchen Fällen leicht, dies durch ein passendes Zeichen anzudeuten, wie in dem erwähnten Falle durch $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Ein weiterer Fall, in dem man vorziehen wird, an Stelle der Elemente zusammengesetzte Gruppen zu berechnen, ist der bereits erwähnte, wo man weiss, dass der zu analysirende Stoff ein Gemisch von neutralen Salzen ist, wie das Meerwasser und ähnliche natürliche Lösungen. Hier erfährt man aus der Analyse beispielweise nicht nur, dass Schwefel in der Lösung ist, sondern auch, dass dieser in der Form des Ions SO_4'', als Sulfat vorhanden ist. In diesem Falle wird man am besten die *Ionen* der Menge nach angeben ohne sich die Mühe zu machen, diese „an einander

zu binden", wie das unbegreiflicher Weise bis auf den heutigen Tag zu geschehen pflegt, obwohl in den Lehrbüchern der Hinweis nicht unterlassen wird, dass man über die bestimmenden Ursachen, von denen diese Bindung abhängt, nichts sicheres weiss[1]. Eine gewisse Schwierigkeit macht in diesem Falle die Kohlensäure, wenn sie im Ueberschuss vorhanden ist, wie bei den meisten Quell- und Brunnenwässern. Hier wird man am einfachsten aus der Menge der Metallionen nach Abzug der anderen Anionen die „gebundene" Kohlensäure als CO_3'' berechnen, welches das Ion der normalen Carbonate ist; die übrige Kohlensäure ist als freies Kohlensäureanhydrid, CO_2, anzusetzen. Zwar ist dies nicht vollkommen richtig, denn in solchen Lösungen, die überschüssige Kohlensäure enthalten, ist ziemlich sicher nicht das Ion CO_3'' enthalten, sondern das einwerthige Ion HCO_3' der sauren Carbonate. Doch da diese sich beim Kochen mehr oder weniger vollständig in normale Carbonate verwandeln, so erscheint es immerhin zulässig von dieser kleinen Complication abzusehen, und die Carbonate als normal zu berechnen.

Die gleichen Regeln würden auch für solche andere Fälle Geltung haben, wo man auf die Kenntniss der vorhandenen Ionen Gewicht zu legen Grund hat.

---

1 Dieser Ausweg ist schon lange, noch vor der Aufstellung der Ionentheorie, von C. von Than vorgeschlagen und später an einer Reihe von Beispielen praktisch durchgeführt worden.



Druck von W. Drugulin in Leipzig.

